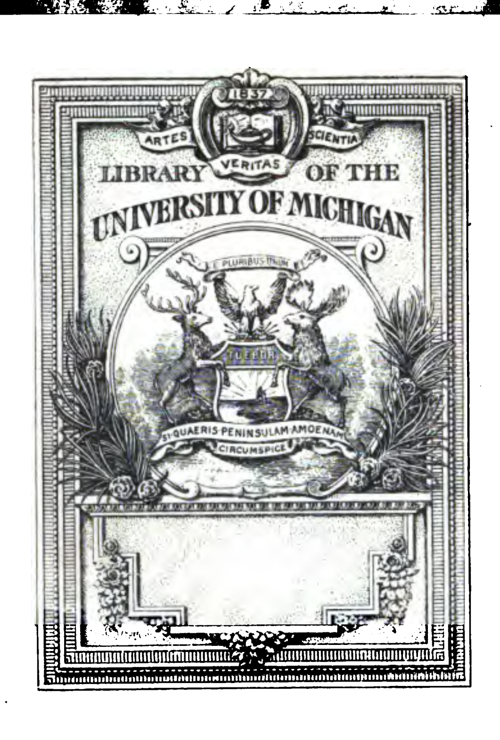



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

V. v. Richter's

CHEMIE

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

SIEBENTE AUFLAGE

NEU BEARBEITET

VON

Dr. R. Anschütz,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BONN.

ERSTER BAND.

DIE CHEMIE DER FETTKÖRPER.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BONN

VERLAG VON FRIEDRICH COHEN

1894.

Herrn Geh. Reg.-Rath Professor

DR. AUGUST KEKULÉ

seinem hochverehrten Lehrer und väterlichen Freund

zugeeignet

vom Herausgeber.

Vorwort.

Als ich es auf Veranlassung des Verlegers unternahm, die organische Chemie von Victor von Richter neu zu bearbeiten, war ich mit zahlreichen Verehrern des Buches darüber einig, dass dasselbe unter Wahrung seiner Eigenthümlichkeit wo möglich nicht umfangreicher werden sollte. Dazu verlangte die in mächtiger Entwicklung begriffene organische Chemie, die in rascher Folge immer neue Wissensgebiete entschleiert, eine möglichst übersichtliche Anordnung der an Zahl sich ständig vermehrenden Arten von Kohlenstoffverbindungen.

Ich war nicht einen Augenblick darüber im Zweifel, dass diese Doppelaufgabe nur durch eine völlige Umarbeitung fast aller Abschnitte des Buches gelöst werden konnte. Es musste Raum geschaffen werden für vieles Neue und das schon Vorhandene war in einer Weise neu zu ordnen, dass die Stellen, an denen die Errungenschaften der letzten Jahre einzufügen waren, sich von selbst ergaben.

Ohne die Grundlinien der früheren Eintheilung anzutasten, habe ich dieselbe bei den Fettkörpern folgerechter durchgeführt. An die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogensubstitutionsproducte schliessen sich wie früher die verschiedenen Klassen der Alkohole, jede mit den zugehörigen Oxydationsproducten. Schon für die Körper, die als Oxydationsproducte von Glycolen aufgefasst werden können, führte das zu einer theilweise gegen früher geänderten Reihenfolge. Bei den drei- und mehrsäurigen Alkoholen werden die Lücken, sowie auch die ungleichmässige Entwickelung des Vorhandenen deutlich bemerkbar.

Auf jede Klasse sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen folgen nicht nur die zugehörigen schwefelhaltigen Verbindungen, sondern auch stets diejenigen stickstoffhaltigen Verbindungen, bei denen sämmtliche oder ein Theil der in den Hauptverbindungen

mit Sauerstoff gesättigten Kohlenstoffvalenzen an Stickstoff gebunden sind. Ohne auf viele Einzelheiten einzugehen, will ich nur anführen, dass das Kapitel der Cyanverbindungen aufgelöst wurde und die sog. Cyanverbindungen als Nitrile oder Imide hinter die entsprechenden sauerstoffhaltigen Körper gestellt sind, auf welche gewöhnlich die meisten genetischen Beziehungen verweisen. Ich behandle:

die Blausäure bei der Ameisensäure;
die Isonitrile hinter dem Kohlenoxyd;
die Alkylcyanide oder Fettsäurenitrile hinter den Fettsäuren;
die Acidylcyanide oder α-Ketonsäurenitrile hinter den α-Ketonsäuren;
die sog. Cyansauerstoff- und Cyanschwefelverbindungen hinter der Kohlensäure;
das Cyan oder Dicyan hinter der Oxalsäure u. s. w.

Finden aus Zweckmässigkeitsrücksichten Abweichungen von diesem Grundsatz statt, so ist dies immer mit der Angabe hervorgehoben, an welche Stelle im System der organischen Chemie die in anderem Zusammenhang besprochenen Verbindungen gehören, und an dieser Stelle ist zurück- oder vorverwiesen. Vgl. Nitrolsäuren und Pseudonitrole.

An die Spitze der Fettsäuren ist die Ameisensäuregruppe gestellt worden, welche ausser den Estern, dem Formamid, der Blausäure mit den Cyanmetallen, dem Formamidin und seinen Verwandten die Orthoameisensäureester, das Chloroform, Bromoform, Jodoform, Nitroform und die Formyltrisulfosäure umfasst. Als Anhang sind das Kohlenoxyd und die Isonitrile der Ameisensäuregruppe hinzugefügt. Vor den Dicarbonsäuren hat die Kohlensäuregruppe, hinter den Monoketondicarbonsäuren die Harnsäuregruppe ihren Platz gefunden. Den Schluss des ersten Bandes bilden die physiologisch wichtigen Thierstoffe unbekannter Zusammensetzung.

Diese Bemerkungen mögen die Benutzung des Werkes erleichtern.

Ich hielt es ferner für zweckmässig bei besonders wichtigen Verbindungen und Körperklassen die „Geschichte“ in gedrängter Form zu geben.

Wie früher ist der gross gedruckte Text für das erste Eindringen in die organische Chemie bestimmt. Die verwickelteren Betrachtungen und Ableitungen sind klein gedruckt, aber durch besondere Ueberschriften hervorgehoben. Zahlreiche Körper sind

nur ihrer physikalischen Eigenschaften halber aufgenommen und um dem Leser ungefähr ein Bild von dem Umfang der betreffenden Körpergruppe zu verschaffen.

Für die Abfassung des Abschnittes über die physikalischen Methoden zur Bestimmung des Moleculargewichts gab mir Herr Professor W. Ostwald schätzenswerthe Winke. Bei der Bearbeitung der physiologisch wichtigen Thierstoffe von unbekannter Constitution berieth mich Herr Geheimrath E. Pflüger. Um die Correctur machten sich mehrere meiner Collegen am hiesigen chemischen Institut verdient: Herr Prof. H. Klinger, Herr Dr. Georg Schroeter und Herr Spieker, besonders aber Herr Dr. Hans Reitter, erster Unterrichtsassistent für analytische Chemie, der mir die Hauptlast der Correctur tragen half. Dem letzteren verdanke ich es, dass alle uns zugänglichen, zahlreichen Literaturnachweise auf ihre Richtigkeit geprüft worden sind.

Es ist mir eine angenehme Pflicht den genannten Herrn auch an dieser Stelle für ihre Hülfe meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Ende Juni 1894.

R. Anschütz.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

I. Fettkörper, aliphatische Substanzen oder Methanderivate 72.

Thierstoffe von unbekannter Constitution.

Einleitung.

Während sich die anorganische Chemie zunächst an der chemischen Erforschung der Mineralien entwickelte und daher früher auch als Mineralchemie bezeichnet wurde, begann die Entwicklung der organischen Chemie mit der Untersuchung der Stoffwechselproducte der Pflanzen und Thiere. Lavoisier zeigte gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, dass bei der Verbrennung der im Pflanzen- und Thierorganismus vorkommenden, sog. organischen Substanzen stets Kohlensäure und Wasser entstehen, er bewies, dass die in ihren Eigenschaften so ausserordentlich verschiedenen organischen Verbindungen meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, denen sich zuweilen, namentlich in Thiersubstanzen, der Stickstoff beigesellt. Ferner sprach Lavoisier die Ansicht aus, dass in den organischen Substanzen besondere zusammengesetzte Atomgruppen oder Radicale anzunehmen seien, während er die mineralischen Substanzen als directe Verbindungen der einzelnen Elemente auffasste.

Da es nun lange Zeit nicht gelingen wollte, erstere aus den Elementen synthetisch darzustellen, so glaubte man, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den organischen und anorganischen Substanzen bestehe, und unterschied die Chemie der ersteren als organische Chemie streng von der anorganischen. Es bildete sich die Ansicht, dass die chemischen Elemente in den lebendigen Körpern anderen Gesetzen unterworfen seien, als in der sog. leblosen Natur, dass die organischen Substanzen nur in den Organismen unter dem Einfluss einer besonderen „*Lebenskraft*“ (Berzelius) gebildet würden, und dass es nicht möglich wäre, dieselben künstlich darzustellen.

Eine Thatsache genügte, um diese auf negativen Ergebnissen beruhenden Beschränkungen als unbegründet zu erweisen. Im Jahre 1828 wurde durch Wöhler der Harnstoff als erste organische Substanz künstlich dargestellt. Durch diese Synthese, welcher sich

bald einige andere anschlossen, war die Annahme einer besonderen Kraft bei der Bildung der organischen Substanzen widerlegt.

Alle anderen Versuche, die organischen Substanzen von den anorganischen abzugrenzen — Chemie der einfachen und Chemie der zusammengesetzten Radicale —, erwiesen sich als erfolglos. Wir wissen jetzt, dass dieselben sich nicht wesentlich von einander unterscheiden, dass die Eigenthümlichkeiten der organischen Verbindungen nur auf der Natur ihres wesentlichen Bestandtheiles, des Kohlenstoffs, beruhen, und dass alle durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere hervorgebrachten chemischen Verbindungen künstlich aus den Elementen dargestellt werden können.

Die organische Chemie ist daher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Die Trennung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen von der Chemie der anderen Elemente, der sog. anorganischen Chemie ist nur durch Zweckmässigkeits-Rücksichten geboten, vor allem dadurch, dass die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen die Zahl der bis jetzt bekannten Verbindungen der anderen Elemente unter sich bei weitem übertrifft. Keines der anderen Elemente besitzt in dem Maasse wie der Kohlenstoff die Fähigkeit, dass sich seine Atome untereinander zu vereinigen vermögen zu offenen und geschlossenen Ketten oder Ringen. So entstehen die mannigfaltigsten Kohlenstoffkerne, mit denen die Atome oder Atomgruppen anderer Elemente zu den organischen Verbindungen zusammengelagert sind.

Die Entwicklung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat eine Reihe für den Nationalwohlstand höchst wichtiger Industriezweige theils ins Leben gerufen, theils zur raschen glänzenden Entfaltung gebracht[1]). Für die Erforschung der chemischen Vorgänge im organischen Pflanzen- und Thierkörper, also für die physiologische Chemie sind die Fortschritte der organischen Chemie ebenfalls von der grössten Bedeutung.

Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen.

Organische Elementaranalyse.

Die meisten der in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Kohlenstoffverbindungen bestehen, wie bereits Lavoisier, der Begründer der „organischen Elementaranalyse“ bewiesen hat, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, viele enthalten auch

1) „Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit“ von H. Wichelhaus, 1893.

Stickstoff; man hat daher diese Elemente als organogene bezeichnet. Einige in der Natur vorkommende organische Substanzen enthalten auch Schwefel und Phosphor. Künstlich lassen sich dagegen fast alle Elemente, Metalloïde und Metalle, mit Kohlenstoff unmittelbar verbinden. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist überaus gross. Es ist daher ein allgemeines Verfahren, die einzelnen Verbindungen aus einem Gemenge abzuscheiden, wie ein solches in der Mineralchemie zur Trennung der Basen und Säuren besteht, nicht durchführbar. Es existiren nur besondere Methoden zur Trennung gewisser Gemenge organischer Verbindungen. Die Aufgabe der organischen Elementaranalyse besteht nur darin, die in einer Kohlenstoffverbindung, nachdem sie rein dargestellt und durch ihre physikalischen Eigenschaften: Krystallform, specifisches Gewicht, Schmelzpunkt, Siedepunkt, als einheitlich charakterisirt ist, enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ festzustellen. Zur directen Bestimmung des Sauerstoffs existiren keine practisch anwendbaren, einfachen Methoden; man berechnet seine Menge gewöhnlich aus dem Deficit, nachdem alle anderen Bestandtheile bestimmt sind.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Der Kohlenstoffgehalt einer Substanz lässt sich meistens daran erkennen, dass dieselbe beim Glühen unter Luftabschluss verkohlt. Ganz allgemein findet man ihn, wie auch den Gehalt an Wasserstoff, durch eine Verbrennung. Man mengt die Substanz in einer Glasröhre mit Kupferoxyd und erhitzt; hierbei gibt das Kupferoxyd seinen Sauerstoff ab, es wird zu Kupfer reducirt und der Kohlenstoff der organischen Verbindung verbrennt dann zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser. Zur quantitativen Bestimmung fängt man beide Producte getrennt in besonderen Apparaten auf und ermittelt deren Gewichtszunahme. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets gleichzeitig in einer Operation bestimmt. Die Einzelheiten der quantitativen Elementaranalyse, um deren Ausbildung sich vor allen Liebig (Pogg. A. (1831) **21**, 1) die grössten Verdienste erwarb, sind in den Lehrbüchern der analytischen Chemie[1]) ausführlich beschrieben; es seien daher hier nur die Grundzüge der angewandten Methoden dargelegt.

Die Verbrennung wird mittelst Kupferoxyd oder geschmolzenem und dann gekörntem Bleichromat in einer je nach der geringeren oder grösse-

1) „Anleitung zur Analyse organischer Körper" von J. Liebig, 2. Aufl. 1853. „Quantitative chemische Analyse" von R. Fresenius, 6. Aufl. Bd. 2, S. 1—110. „Chemische Analyse organischer Stoffe" von Vortmann.

ren Flüchtigkeit der organischen Substanz 50—70 cm langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase ausgeführt.

Schwer verbrennliche Substanzen mischt man mit gepulvertem Kupferoxyd, gepulvertem Bleichromat oder mit Kupferoxyd unter Zusatz von Kaliumdichromat.

Die Glasröhre ist an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen und das ausgezogene Ende meist bajonetförmig gebogen (Liebig), oder sie ist an beiden Enden offen (Glaser A. Suppl. **7**, 213). Man verwendet auch nach dem Vorschlag von Cloëz ein eisernes Rohr (Z. anal. Ch. **2**, 413).

Die Röhre liegt in einem geeigneten Verbrennungsofen, der früher mit Holzkohlenfeuer geheizt wurde, jetzt fast ausschliesslich für Leuchtgasfeuer eingerichtet wird (A. W. Hofmann A. **90**, 235; **107**, 37; Erlenmeyer sen. A. **189**, 70; Glaser l. c.; Anschütz u. Kekulé A. **228**, 301; Fuchs B. **25**, 2723).

Nach der Beschickung wird das andere Ende des Verbrennungsrohres mit einem Apparat zur Absorption des bei der Verbrennung entstehenden Wassers verbunden. Als Absorptionsmittel für Wasser dient:

1. sorgfältig gereinigtes und bei 180° getrocknetes Chlorcalcium, mit dem ein U-förmiges Rohr gefüllt wird;

2. concentrirte reine Schwefelsäure, die sich in einem schlangenförmig gewundenen Rohr befindet, oder mit der Bimssteinstückchen getränkt werden, die ein U-Rohr füllen (Mathesius Z. anal. Ch. **23**, 345);

3. erbsengrosse Kugeln aus glasiger Phosphorsäure, mit denen man ein U-Rohr beschickt.

Der Apparat zur Absorption des Wassers steht in luftdichter Verbindung mit dem Apparat zur Absorption der Kohlensäure. Man verwendete früher ausschliesslich zur Absorption der Kohlensäure den Kaliapparat von Liebig, später kam der Kaliapparat von Geissler in Aufnahme, und neuerdings empfahl Delisle (B. **24**, 271) ein derartiges Absorptionsgefäss. Statt der mit concentrirter Kalilauge beschickten Apparate verwendet man besonders in der Technik häufig mit gekörntem Natronkalk beschickte U-Röhren (Mulder, Z. anal. Ch. **1**, 2).

Nach Beendigung der Verbrennung drückt oder saugt man mittelst eines Aspirators trocknen von Kohlensäure befreiten Sauerstoff, dann trockne von Kohlensäure befreite Luft durch den Verbrennungsapparat, wobei zu beachten ist, dass die Trockenapparate für Sauerstoff und Luft mit demselben Mittel gefüllt sind, welches vorn zur Absorption des Wassers dient. Sobald der ganze Verbrennungsapparat mit Luft gefüllt ist, nimmt man die vor der Verbrennung gewogenen Vorlagen ab und wägt getrennt den Wasser- und den Kohlensäure-Absorptionsapparat.

Die Zunahme des Gewichtes des Wasser-Absorptionsapparates ergibt die Menge des aus der abgewogenen Menge der verbrannten Substanz entstandenen Wassers, diejenige des Kohlensäure-Absorptionsapparates die Menge der entstandenen Kohlensäure. Hieraus lässt sich, da man die Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure kennt, die Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs und daraus der Procentgehalt an beiden Elementen berechnen.

Fig. 1. Stellt das eine Ende eines Verbrennungsofens nach Kekulé und Anschütz dar, in dem eine mit den Vorlagen zur Absorption von Wasser (*Chlorcalciumrohr* A nach Klinger) und Kohlensäure (*Absorptionsapparat* B nach Geissler mit Kalilauge gefüllt und U-Rohr

C halb mit Kalistücken, halb mit Chlorcalcium gefüllt) versehene Verbrennungsröhre V liegt. Die seitlichen, in Falzen verschiebbaren Glimmerplatten G gestatten eine bequeme Beobachtung der Flamme. E ist einer der Eisenkerne, in denen das Verbrennungsrohr V ruht; T eine der seitlichen Thonkacheln über den Glimmerplatten; D ist eine der gewölbten Deckkacheln aus Thon. In der Rinne R kann das Gasrohr, auf dem die Brenner sitzen, verschoben und zur Ausbesserung aus dem Ofen herausgezogen werden.

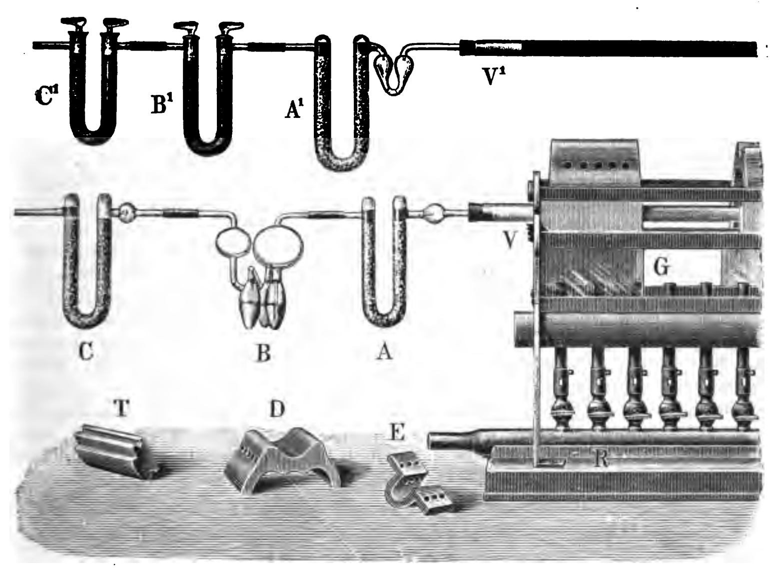


Fig. 1.

Ueber dem Verbrennungsofen zeigt Fig. 1 das vordere Ende eines ebenfalls beschickten Verbrennungsrohres V^1, das mit einem Chlorcalciumrohr A^1 nach Bredt und Posth versehen ist, in dem die Bewegung eines Wassertropfens die Geschwindigkeit der Verbrennung zu beurtheilen gestattet. B^1 ist ein mit eingeschliffenen Stopfen versehenes, mit Natronkalk gefülltes U-Rohr, C^1 ein ebensolches halb mit Natronkalk, halb mit Chlorcalcium beschickt.

Statt die organische Substanz mit dem gebundenen Sauerstoff des Kupferoxydes oder Bleichromates zu oxydiren, kann man auch nach Kopfer's Verfahren freien Sauerstoff mittelst Platinschwarz auf die Dämpfe der organischen Substanz übertragen. Es genügt dann ein weit kürzerer und einfacher construirter Verbrennungsofen, und eignet sich das Verfahren namentlich zur Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen (Z. anal. Ch. **17**, 1). Nach Dudley eignet sich zur Verbrennung der Substanz im Schiffchen ein Platinrohr mit vorgelegtem körnigem Manganoxyd (B. **21**, 3172).

Wenn die Substanz Stickstoff enthält, so leitet man die Verbrennungsgase zur Reduction etwa entstandener Stickstoffoxyde über eine zum Glühen erhitzte Schicht von metallischem Kupfer, das in Form von Drehspänen oder als Drahtnetzrolle in den vorderen Theil der dann etwas länger zu nehmenden Verbrennungsröhre eingeführt wird. Das zuvor im Wasserstoffstrom reducirte Kupfer schliesst meist Wasserstoff ein, durch dessen Verbrennung Wasser gebildet würde; es ist daher nöthig, nach der Reduction dasselbe im Luftbade oder besser im Kohlensäurestrom oder im Vacuum auf etwa 200° zu erhitzen. Zweckmässig reducirt man das oxydirte Kupfer mittelst der Dämpfe von Ameisensäure oder Methylalkohol, indem man eine geringe Menge dieser Flüssigkeiten in ein trockenes Reagenzröhrchen giesst und dann die zum Glühen erhitzte Kupferrolle hineinsenkt; das so reducirte Kupfer ist völlig wasserstofffrei.

Bei Verbrennungen im offenen Rohr ist die Anwendung einer Kupferspirale meist unnöthig, da nur Stickstoffoxyd NO gebildet wird, das unabsorbirt durch die Kalilauge hindurchgeht (B. **22**, 3066 Anm.)

Enthält die Substanz Chlor, Brom oder Jod, so entstehen Halogenverbindungen des Kupfers (CuX), die etwas flüchtig sind und in das Chlorcalciumrohr übergehen können. Um das zu verhindern, bringt man in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre ein spiralförmig zusammengerolltes dünnes Kupfer- oder besser Silberblech. Enthält die Substanz Schwefel, so entsteht beim Verbrennen mit Kupferoxyd Schwefeldioxyd, das durch eine vorgelegte Schicht von Bleisuperoxyd gebunden werden kann (Z. anal. Ch. **17**, 1). Oder man wendet zur Verbrennung anstatt des Kupferoxydes Bleichromat an, welches den Schwefel in nicht flüchtiges schwefelsaures Blei verwandelt. Bei der Verbrennuug von organischen Salzen der Alkalien und Erden wird ein Theil des Kohlendioxyds von der Basis zurückgehalten; man mengt daher zur Austreibung desselben der Substanz im Schiffchen etwas Kaliumbichromat oder Chromoxyd bei (B. **13**, 1641).

Die Bestimmung des Kohlenstoffs allein kann in vielen Fällen auf nassem Wege durch Oxydation mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure erfolgen (Messinger, B. **21**, 2910; vgl. A. **273**, 151).

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt der Kohlenstoffverbindungen lässt sich in vielen Fällen daran erkennen, dass sie beim Erhitzen oder Verbrennen den Geruch von verbrannten Federn entwickeln. Viele stickstoffhaltige Substanzen bilden beim Erhitzen mit Alkalien (am besten mit Natronkalk) Ammoniak. Ein ganz allgemeines, sehr empfindliches Verfahren zum Nachweis von Stickstoff ist folgendes: Man erhitzt die zu prüfende Substanz in einem Reagenzröhrchen mit etwas Natrium oder Kalium, bei explodirbaren Substanzen unter Zusatz von trockener Soda. Es bildet sich hierbei, meist unter schwacher Verpuffung, Cyankalium. Den Rückstand löst man in Wasser, fügt zum Filtrate etwas eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung und einige Tropfen Kalilauge, erwärmt etwas und versetzt dann

mit überschüssiger Salzsäure; ein ungelöst bleibender blauer Niederschlag von Berlinerblau oder eine bläulich grüne Färbung zeigt den Stickstoffgehalt der geprüften Substanz an.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff:

1. als Stickstoff nach der Methode von Dumas;

2a. als Ammoniak durch Glühen der Substanz mit Natronkalk nach der Methode von Will und Varrentrap;

2b. als Ammoniak durch Erhitzen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure nach der Methode von Kjeldahl.

1) **Methode von Dumas.** Man verbrennt die mit Kupferoxyd gemischte Substanz unter Anwendung von vorgelegtem metallischem Kupfer zur Reduction von Stickstoffoxyden in einem vorher völlig mit Kohlensäure gefüllten Rohr aus schwer schmelzbarem Glas. Die Kohlensäureatmosphäre erzeugt man entweder durch Erhitzen von trocknem Mononatriumcarbonat oder Magnesit, die sich im hinteren zugeschmolzenen Theil des Verbrennungsrohres befinden; oder durch einen Kohlensäureentwicklungsapparat z. B. den von Kreusler Z. anal. Ch. **24**, 440 empfohlenen. In letzterem Fall verwendet man ein an beiden Enden offenes Rohr. Die Kohlensäure wird, wenn nöthig, durch Schwefelsäure getrocknet. Zweckmässig evacuirt man vor Beginn der Verbrennung das Verbrennungsrohr mit der Wasserstrahlpumpe, indem man jedesmal das evacuirte Rohr mit Kohlensäure füllt (A. **233**, 330 Anm.), oder man evacuirt mit einer Quecksilberluftpumpe (Z. anal. Ch. **17**, 409). Nach Beendigung der Verbrennung drängt man durch Kohlensäure sämmtlichen noch im Verbrennungsrohr verbliebenen Stickstoff in die vorgelegte Gasmessröhre „*Azotometer*“ verschiedener Form (Zulkowsky A. **182**, 296; B. **13**, 1099; Schwarz B. **13**, 771; Ludwig B. **13**, 883; H. Schiff B. **13**, 885; Staedel B. **13**, 2243; Groves B. **13**, 1341; Ilinski B. **17**, 1348), in welchem Kalilauge den aufgefangenen Stickstoff von aller Kohlensäure befreit.

Aus dem Volum V_t des Gases, dem Barometerstand p und der Spannung s der Kalilauge (Wüllner Pogg. A. **103**, 529; **110**, 564) bei der Temperatur t der umgebenden Luft lässt sich das Volum V_0 bei 0^0 und 760 mm Druck berechnen (vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 132):

$$V_0 = \frac{V_t\,(p-s)}{760\,(1 + 0{,}003665t)}.$$

Multiplicirt man den Ausdruck für V_0 mit der Zahl für das Gramm-Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0^0 und 760 mm also mit 0,0012562, so erhält man das Gewicht G des Stickstoffvolums in Grammen:

$$G = \frac{V_t\,(p-s)}{760\,(1 + 1{,}003665t)} . 0{,}0012562,$$

eine Zahl, aus der man den Procentgehalt der analysirten Kohlenstoffverbindung an Stickstoff berechnet.

Anstatt das beobachtete Gasvolum V nach dem Barometerstande und der Aussentemperatur auf den Normalzustand von 760 mm und 0^0 zu reduciren, kann man diese Reduction weit einfacher durch Vergleichung des beobachteten Dampf- oder Gasvolumen mit der Ausdehnung eines bei 760 mm und 0^0 gemessenen Normalvolumen (100) ausführen, — gemäss der Gleichung:

$$V_0 = V \cdot \frac{100}{v},$$

in welcher v das veränderte Normalvolum (100) bezeichnet. Es können dazu *Gasvolumometer* von Kreusler (B. **17**, 30) und Winkler (B. **18**, 2534), oder der *Nitrometer* von Lunge (B. **18**, 2030; **23**, 440; **24**, 1656, 3491), J. A. Müller (B. **26**, R. 388) dienen.

Nach Frankland-Armstrong führt man die Verbrennung ohne Vorlegung von metallischem Kupfer im Vacuum aus, fängt zugleich mit dem Stickstoff das gebildete Stickstoffoxyd auf und absorbirt dann letzteres B. **22**, 3065).

Ueber Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff vgl. Hempel Z. anal. Ch. **17**, 409; E. Pflüger ibid. **18**, 296; Jannasch u. V. Meyer A. **233**, 375.

Ueber die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff für den Fall, dass der Kohlenstoff allein auf nassem Wege nach Messinger bestimmt worden ist (S. 6), vgl. Gehrenbeck B. **22**, 1694.

Ueber die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff vgl. Klingemann A. **275**, 92.

2) **Methode von Will und Varrentrap.** Beim Glühen der meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen (mit Ausnahme der Nitrokörper) mit Alkalien wird aller Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden. Man mengt die gewogene, fein gepulverte Substanz mit Natronkalk (etwa 10 Th.), bringt das Gemenge in eine etwa 30 cm lange Verbrennungsröhre und füllt die Röhre weiter mit Natronkalk an. Das offene Ende der Röhre verbindet man mit einem Kugelapparat, welcher verdünnte Salzsäure enthält. Hierauf erhitzt man auf einem Verbrennungsofen zuerst den vordern, dann den das Gemenge enthaltenden Theil der Verbrennungsröhre. Um alles Ammoniak aus der letzteren in den Kugelapparat überzuführen, aspirirt man durch den Apparat einen Luftstrom, nachdem die zugeschmolzene Spitze abgebrochen ist. Aus der vorgelegten Salzsäure fällt man mittelst Platinchlorid den entstandenen Salmiak als Ammoniumplatinchlorid ($PtCl_4.2NH_4Cl$), glüht den Niederschlag und wägt das hinterbliebene Platin: 1 Atom Platin entspricht 2 Mol. NH_3, mithin 2 Atomen Stickstoff.

Oder man titrirt, indem man in den Apparat eine bestimmte Menge Säure einführt und den Ueberschuss unter Anwendung von Fluoresceïn oder Methylorange als Indicator zurücktitrirt.

Gewöhnlich wird nach diesem Verfahren etwas zu wenig Stickstoff erhalten, da ein Theil des Ammoniaks leicht Zersetzung erleidet; man vermeidet das, wenn man dem Substanzgemenge etwas Zucker zusetzt und die Röhre nicht zu stark erhitzt (Z. anal. Ch. **19**, 91). Ferner muss die Röhre möglichst mit Natronkalk gefüllt sein (Z. anal. Ch. **21**, 278).

Um die Methode von Will und Varrentrap auch allgemeiner anwendbar zu machen, fügt man dem Natronkalk reducirende Substanzen hinzu. Nach dem Verfahren von Goldberg (B. **16**, 2549) dient dazu ein Gemenge von Natronkalk (100 Th.), mit Zinnsulfür (100 Th.) und Schwefel (20 Th.), welches sich namentlich zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Nitro- und Azokörpern eignet. Nach Arnold (B. **18**, 806) ist ein Gemenge von Natronkalk (2 Th.) mit Natriumhyposulfit (1 Th.) und Natriumformiat (1 Th.) auch für Nitrate geeignet.

3) **Methode von Kjeldahl.** Man erhitzt die Substanz mit conc. Schwefelsäure bis zur Lösung und fügt dann Kaliumpermanganat hinzu bis

zur grünen Färbung; hierbei wird die organische Substanz zerstört und der Stickstoff in Ammoniak verwandelt; letzteres wird aus der Lösung nach Verdünnen mit Wasser durch Destillation mit Natronlauge ausgetrieben (Z. anal. Ch. **22**, 366). Die Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung des Stickstoffs in Pflanzentheilen und in thierischen Stoffen; vgl. auch Harnstoff. Bei Nitro- und Cyanverbindungen muss man die Substanz mit Zucker vermischen, bei Nitraten mit Benzoësäure; Zusatz von Kaliumpermanganat ist meist unnöthig, dagegen ein Zusatz von Quecksilberoxyd (B. **18**, R. 199, 297) höchst vortheilhaft. Für Pyridin- und Chinolin-Derivate eignet sich diese Bestimmungs-Methode nicht (B. **19**, R. 367, 368).

Die Kjeldahl'sche Methode zur Stickstoffbestimmung hat sich rasch in der Technik und Wissenschaft eingebürgert. Sie empfiehlt sich vor allem durch die Einfachheit der Apparate und Operationen, wodurch sich eine Reihe von Bestimmungen nebeneinander ausführen lassen. Es sind zahlreiche Modificationen der Methode ersonnen worden, um sie allgemein anwendbar zu machen, jedoch ist dies noch keineswegs gelungen.

Anhang: In den Nitro- und Nitrosoverbindungen lässt sich der Stickstoffgehalt indirect mittelst einer titrirten Lösung von Zinnchlorür bestimmen. Die Gruppen NO_2 und NO werden durch das Zinnchlorür in die Amidgruppe verwandelt, indem Zinnchlorid gebildet wird, dessen Menge man durch Titrirung des überschüssigen Zinnchlorürs mittelst Jodlösung bestimmt — Methode von Limpricht (B. **11**, 40).

Bestimmung der Halogene, des Schwefels und Phosphors.

Qualitativer Nachweis: In brennbaren organischen Substanzen erkennt man einen Gehalt an Chlor, Brom und Jod meist daran, dass dieselben mit grünlich gesäumter Flamme brennen. Sehr empfindlich ist folgende Reaction: Man bringt die organische Substanz mit vorher ausgeglühten in einem Platindrahtöhr haftendem Kupferoxyd in die nichtleuchtende Gasflamme. Dieselbe färbt sich bei Gegenwart von Chlor, Brom, Jod intensiv grünlich blau. Sicherer weist man den Halogengehalt nach, indem man die zu prüfende Verbindung mit etwas halogenfreiem, gebranntem Kalk glüht, die Masse in Salpetersäure löst und die filtrirte Lösung mit Silbernitratlösung versetzt.

Der Schwefelgehalt lässt sich häufig nachweisen durch Verschmelzen der Substanz mit etwas Kalihydrat; es entsteht dann Schwefelkalium, welches mit Wasser auf einer blanken Silbermünze einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber hervorruft. Oder man erhitzt die Substanz mit Natrium und prüft die filtrirte Lösung auf Schwefelnatrium mit Nitroprussidnatrium, wodurch bei Anwesenheit von Schwefel eine purpurviolette Färbung auftritt. Schwefel und Phosphor bestimmt man durch Oxydation der Substanz mit Salpeter und Kaliumcarbonat und Aufsuchen der etwa entstandenen Schwefel- oder Phosphorsäure.

Quantitative Bestimmung: Zur Bestimmung der Halogene erhitzt man die mit chlorfreiem Kalk gemischte Substanz in einer an einem Ende zugeschmolzenen 33 cm langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, löst den Inhalt nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure, filtrirt und fällt das Halogen mittelst Silberlösung.

Leichter als durch Kalk wird die Zersetzung durch ein Gemenge von Kalk mit $^1/_4$ Th. Natriumcarbonat oder von 1 Th. Natriumcarbonat mit 2 Th. Kalisalpeter bewirkt und kann bei weniger flüchtigen Substanzen im Platin- oder Porzellantiegel auf der Gaslampe ausgeführt werden (Volhard A. **190**, 40; Schiff, A. **195**, 293). Bei jodhaltigen Körpern entsteht etwas Jodsäure, welche nach dem Lösen der Masse mittelst schwefliger Säure reducirt werden muss. An Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung der gebildeten Halogenmetalle empfiehlt sich sehr das titrimetrische Verfahren von Volhard mittelst Rhodanammonium (A. **190**, 1).

Man kann auch die Substanz mit Eisen, Eisenoxyd und Natriumcarbonat glühen (E. Kopp, B. **10**, 290).

Man verbrennt die halogenhaltigen Verbindungen im Sauerstoffstrom, indem man die Gase über platinirten Quarz leitet und fängt die Verbrennungsproducte in geeigneten Lösungen auf (Zulkowsky, B. **18**, R. 648).

Man verbrennt die Substanz im Sauerstoffstrom und leitet die Verbrennungsproducte über reinen glühenden Aetzkalk oder Natronkalk. In der Lösung des Kalkes in verdünnter Salpetersäure bestimmt man die Halogene, Schwefelsäure und Phosphorsäure. In ähnlicher Weise lässt sich auch Arsen bestimmen (Brügelmann, Z. anal. Ch. **15**, 1; **16**, 1). Nach Sauer fängt man die durch Verbrennung der Substanz gebildete schweflige Säure in bromhaltiger Salzsäure auf (Ibid. **12**, 178).

Nach dem Verfahren von Klason zur Bestimmung von Schwefel, wie auch der Halogene, oxydirt man die Substanz in einem mit Nitrosedämpfen beladenen über Platinrollen geleiteten Sauerstoffstrom (B. **19**, 1910). Ueber die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas siehe Poleck, Z. anal. Ch. **22**, 171.

Sehr häufig wendet man das Verfahren von Carius (Z. anal. Ch. **1**, 240; **4**, 451; **10**, 103, Linnemann, ibid. **11**, 325, Obermeyer, B. **20**, 2928) zur Bestimmung sowohl der Halogene als des Schwefels und Phosphors organischer Substanzen an. Man erhitzt die in einem Glasröhrchen abgewogene Substanz mit conc. Salpetersäure und etwas Silbernitrat in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150—300° und bestimmt die Menge des gebildeten Halogensilbers, der Schwefelsäure und Phosphorsäure. Zum Erhitzen der Röhre eignet sich namentlich der Ofen von Babo (B. **13**, 1219). Die Methode gibt nicht immer zuverlässige Zahlen (A. **223**, 184).

In vielen Fällen, namentlich bei in Wasser löslichen Substanzen, lassen sich die Halogene durch Einwirkung von Natriumamalgam abscheiden und in Halogensalze überführen, deren Menge in der abfiltrirten Lösung bestimmt wird (Kekulé, A. Suppl. **1**, 340).

Sehr geeignet ist häufig die Bestimmung des Schwefels und Phosphors auf nassem Wege, durch Oxydation mit Kaliumper-

manganat und Aetzkali, oder mit Kaliumbichromat und Salzsäure (Messinger B. 21, 2914).

Ermittelung der chemischen Molecularformel[1]).

Die Elementaranalyse ergiebt die procentische Zusammensetzung der analysirten Substanz. Eine weitere Aufgabe besteht in der Ermittelung der atomistischen Molecularformel.

Das einfachste Verhältniss der in einer Verbindung enthaltenen Anzahl von Elementaratomen erfährt man, wenn man die gefundenen Procentzahlen durch die Atomgewichte der entsprechenden Elemente dividirt.

Angenommen die Elementaranalyse der Milchsäure habe folgende procentische Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	40,0	pCt.	
Wasserstoff	6,6	„	
Sauerstoff	53,4	„	(durch Differenz)
	100,0.		

Dividirt man diese Procentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte (C = 12, H = 1, O = 16), so erhält man folgende Quotienten:

$$\frac{40,0}{12} = 3,3 \qquad \frac{6,6}{1} = 6,6 \qquad \frac{53,4}{16} = 3,3.$$

Das Verhältniss der Anzahl der Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Milchsäure ist demnach wie 3,3 : 6,6 : 3,3, oder wie 1 : 2 : 1. Das heisst, die einfachste atomistische Formel der Milchsäure ist CH_2O; es bleibt aber unentschieden, welches Vielfache dieser Formel die wahre Zusammensetzung ausdrückt. Die kleinste Formel für eine Verbindung, welche das Verhältniss der Anzahl der Atome anderer Elemente zu den Kohlenstoffatomen ausdrückt, nennt man empirische Formel. In der That kennen wir verschiedene Substanzen von der empirischen Formel CH_2O, wie den Formaldehyd CH_2O, die Essigsäure $C_2H_4O_2$, die Milchsäure $C_3H_6O_3$, den Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ etc.

Für verwickelt zusammengesetzte Substanzen ist sogar die Ableitung der einfachsten Formel keine zuverlässige, da sich aus den Procentzahlen, bei Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler, verschiedene Formeln berechnen lassen. Es muss daher die wahre Molecularformel anderweitig festgestellt werden. Es geschieht das nach drei allgemeinen Methoden: 1. Durch die Erforschung der chemischen Umwandlungen der Substanzen und ihrer Derivate; 2) durch die Bestimmung der Dampfdichte der flüchtigen Substanzen; 3) durch Ermittelung gewisser Eigenschaften der Lösungen löslicher Substanzen.

---

1) Die Bestimmung des Moleculargewichts in theoretischer und practischer Beziehung von K. Windisch. 1892.

1) Bestimmung des Moleculargewichtes auf chemischem Wege.

Das Verfahren ist für alle Substanzen verwendbar, aber es führt nicht immer zu entscheidenden Ergebnissen. Es besteht darin, dass man Derivate der gegebenen Substanz darstellt, dieselben analysirt und ihre Zusammensetzung mit der angegebenen Formel der Stammsubstanz vergleicht. Am einfachsten stellt sich die Aufgabe, wenn die Substanz eine Säure oder Base ist. Man führt sie dann in ein Salz über, bestimmt die Menge des mit der Säure verbundenen Metalls oder der mit der Base verbundenen Mineralsäure und berechnet daraus die Aequivalentformel. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Man stellt das Silbersalz der Milchsäure dar (die Silbersalze sind meist leicht rein zu erhalten und krystallisiren meist ohne Krystallwasser) und bestimmt die in ihm enthaltene Menge Silber. Man findet dann 54,8 pCt. Silber. Da das Atomgewicht des Silbers = 107,7, so berechnet sich die Menge der im milchsauren Silber mit 1 Atom Silber verbundenen anderen Bestandtheile nach dem Ansatz

$$54{,}8 : (100 - 54{,}8) = 107{,}7 : x$$
$$x = 89{,}0.$$

Unter der Annahme, dass die Milchsäure einbasisch ist, dass im Silbersalz 1 Atom Wasserstoff durch Silber vertreten ist, folgt hieraus, dass das Moleculargewicht der freien Milchsäure = 89 + 1 = 90. Mithin muss die einfachste empirische Formel der Milchsäure $CH_2O = 30$ verdreifacht werden. Die Molecularformel der freien Milchsäure ist daher $C_3H_6O_3 = 90$:

C_3	= 36	40,0
H_6	= 6	6,7
O_3	= 48	53,3
	90	100,0.

Ist die organische Substanz eine Base, so stellt man gewöhnlich das Platindoppelsalz dar. Diese Doppelsalze sind dem Ammoniumplatinchlorid $PtCl_4.2(NH_3HCl)$ ähnlich constituirt, indem das Ammoniak durch die Base vertreten ist. Man bestimmt in dem Doppelsalz die Platinmenge durch Glühen und berechnet die mit 1 Atom Platin (198 Th.) verbundene Menge der anderen Bestandtheile. Indem man von der gefundenen Zahl 6 Atome Chlor und 2 Atome Wasserstoff abzieht und dann durch 2 dividirt, findet man das Aequivalent- resp. das Molecular-Gewicht der Base.

Oder man unterwirft die organische Substanz den verschiedensten Reactionen, untersucht z. B. wie sie sich bei der Substitution ihres Wasserstoffs durch Chlor verhält. Die einfachste Formel für die Essigsäure ist, wie oben erwähnt, CH_2O. Durch Substitution entstehen aus der Essigsäure drei Säuren, die durch Behandeln mit nascirendem Wasserstoff wieder in Essigsäure zurückverwandelt werden:

$C_2H_3ClO_2$: Monochloressigsäure,
$C_2H_2Cl_2O_2$: Dichloressigsäure,
$C_2HCl_3O_2$: Trichloressigsäure.

Mithin müssen in der Essigsäure selbst drei substituirbare Wasserstoffatome vorhanden sein. Dies führt zu der Formel $C_2H_4O_2$ für Essigsäure.

Ist die Moleculargrösse einer analysirten Verbindung ermittelt, so hat man öfter die empirische Formel zu vervielfachen um eine Formel zu erhalten, die aussagt, wie viele Atome der eine Verbindung zusammensetzenden Elemente in einem Molecül der Verbindung enthalten sind. Man nennt diese Formel die empirische Molecularformel.

2) Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte.

Dies Verfahren ist nur für unzersetzt flüchtige und vergasbare Substanzen geeignet. Es beruht auf dem Gesetz von Avogadro, nach welchem gleich grosse Volumen der normalen Gase und Dämpfe, bei Gleichheit von Temperatur und Druck, gleich viel Molecüle enthalten (vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 79, 181). Die Moleculargewichte verhalten sich daher wie die specifischen Gewichte. Da man nun die specif. Gewichte auf $H = 1$ bezieht, die Moleculargewichte aber auf $H_2 = 2$, so findet man die Moleculargewichte indem man die specif. Gewichte mit 2 multiplicirt. Wird das specif. Gewicht auf Luft $= 1$ bezogen, so ist das Moleculargewicht gleich dem specif. Gewicht multiplicirt mit 28,86 (da die Luft 14,43 mal schwerer ist als Wasserstoff):

		Molecular-Gew.	Specif.	Gew.
Luft	—	= —	14,43	1
Wasserstoff	H_2	= 2	1	0,0693
Sauerstoff	O_2	= 31,92	15,96	1,1060
Wasser	H_2O	= 17,96	8,98	0,622
Grubengas	CH_4	= 15,97	7,98	0,553.

Die aus den specifischen Gewichten abgeleiteten Moleculargewichte sind, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit den auf chemischem Wege ermittelten fast stets identisch. Wenn eine Abweichung stattfindet, so ist diese stets dadurch verursacht, dass die Substanz beim Uebergang in Dampfform eine Zersetzung oder Dissociation erleidet.

Die Methoden zur Dampfdichtebestimmung beruhen auf zwei wesentlich verschiedenen Verfahren. Nach dem einen ermittelt man das Gewicht des Dampfes, indem man ein von demselben erfülltes Gefäss von bekanntem Rauminhalt wägt: Methoden von Dumas und von Bunsen. Nach dem andern Verfahren wird eine gewogene Menge der Substanz verdampft und das Volum des Dampfes bestimmt; hierbei kann das Dampfvolum entweder direct

gemessen werden: Methoden von Gay-Lussac und A. W. Hofmann, oder man berechnet dasselbe aus der äquivalenten Menge einer durch den Dampf verdrängten Flüssigkeit: Verdrängungsmethoden. Die ersteren drei Methoden, deren nähere Beschreibung in ausführlichen Handbüchern[1]) zu finden ist, werden gegenwärtig in chemischen Laboratorien seltener angewandt, da dieselben jetzt durch ein auf der Verdrängungsmethode beruhendes Verfahren von V. Meyer fast völlig ersetzt sind, welches bei grösster Einfachheit in der Ausführung für die gewöhnlichen Zwecke der Dampfdichtebestimmung ausreichende Resultate liefert.

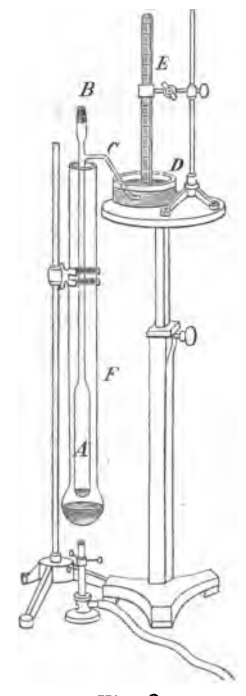


Fig. 2.

Methode von V. Meyer. Dampfdichtebestimmung mittelst Luft-Verdrängung (B. **11**, 1867, 2253). Nach derselben wird eine gewogene Menge der Substanz in einem geschlossenen Raum verdampft, und das durch den Dampf verdrängte gleich grosse Luftvolum gemessen. Der hierzu dienende Apparat (Fig. 2) besteht aus einer langen Glasröhre, an welcher ein cylindrisches Gefäss A angeschmolzen ist, und deren obere, etwas erweiterte Oeffnung B durch einen Kork verschlossen werden kann. Am oberen Ende der Röhre ist seitlich eine capillare Glasröhre C angeschmolzen, welche zur Ableitung der verdrängten Luft dient und in ein Wasserbad D eintaucht. Die in einem Stöpselgläschen abgewogene Substanz wird durch die Oeffnung B in das Gefäss A gebracht und daselbst verdampft; die austretende Luft wird in einem Gasmessrohr E aufgefangen. Zur Erhitzung dient ein Dampfbad, bestehend aus einem weiten Glascylinder F (B. **19**, 1862), dessen unteres etwas erweitertes Ende geschlossen ist und eine Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt enthält. Die Natur der angewendeten Flüssigkeit richtet sich nach der zu bestimmenden Substanz, indem ihr Siedepunkt höher liegen muss, als der der letzteren. Man verwendet als Heizflüssigkeiten Wasser (100°), Xylol (gegen 140°), Anilin (184°), Benzoësäureäthylester (213°), Benzoësäure-amylester (261°), Diphenylamin (310°).

Die Dampfdichte S ist gleich dem Gewicht des Dampfes P (gegeben durch das Gewicht der angewandten Substanz) dividirt durch das Gewicht des gleich grossen Volum Luft P':

$$S = \frac{P}{P'}.$$

Das Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm Druck beträgt 0,001293

[1]) Siehe z. B. Handwörterbuch der Chemie v. Ladenburg Bd. 3, 244.

Gramm. Das gefundene Luftvolum V_t bei der beobachteten Temperatur steht unter dem Druck p—s, wenn p den Barometerstand und s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeutet. Sein Gewicht berechnet sich nach der Formel

$$P' = 0{,}001293 \, . \, V_t \, . \, \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t} \, . \, \frac{p-s}{760} \; ^{1)}.$$

Mithin ist die gesuchte Dampfdichte

$$S = \frac{P(1 + 0{,}00367\,t) \, . \, 760}{0{,}001293 \, . \, V_t \, . \, (p-s)}.$$

Die Methode von V. Meyer, obgleich im Princip nicht ganz fehlerfrei, ergiebt praktisch völlig genügende Resultate, da es bei der Ableitung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte sich um relativ grosse Zahlen handelt und kleine Differenzen nicht in Betracht kommen. Eine grössere Ungenauigkeit resultirt aus dem beschriebenen Verfahren zur Einführung der Substanz, da hierbei zugleich einige Luftblasen in den Apparat gebracht werden. Zur Vermeidung dieses Fehlers sind verschiedene Vorrichtungen von L. Meyer (B. **13**, 991), Piccard (B. **13**, 1080), Mahlmann (B. **18**, 1624), V. Meyer u. Biltz (B. **21**, 688) angegeben worden. Zur Prüfung der Substanz auf ihre Zersetzbarkeit bei der Versuchstemperatur erhitzt man eine geringe Menge derselben in einem mit langer Spitze versehenen Glaskügelchen (B. **14**, 1466).

Substanzen, die über 300° sieden, erhitzt man in einem Bleibade (B. **11**, 2255), Bei höheren Temperaturen, bei denen Glas erweicht, werden Porzellangefässe angewandt und die Erhitzung in Gasöfen (von Perrot) vorgenommen (B. **12**, 1112). Bei Substanzen, die bei der Verdampfung durch Luft verändert werden, füllt man den Apparat zuvor mit reinem Stickstoff an (B. **18**, 2809, **21**, 688).

An Stelle der Apparate von Porzellan wendet man zweckmässig, namentlich bei Substanzen, die letzteres angreifen, solche von Platin an, die in glasirte Porzellanröhren eingeschlossen im Ofen erhitzt werden (B. **12**, 2204; Z. phys. Ch. **1**, 146; B. **21**, 688). Die Apparate gestatten zugleich Bestimmungen der Temperaturen, indem man die in ihnen enthaltene Luft- oder Stickstoffmenge durch Kohlendioxyd- oder Chlorwasserstoffgas verdrängt (B. **15**, 141; Z. phys. Ch. **1**, 153).

Ueber Abänderungen der Verdrängungsmethode zur Bestimmung der Dichte von Gasen s. V. Meyer: B. **15**, 137, 1161, 2771; Langer u. V. Meyer: Pyrotechnische Untersuchungen 1885; Crafts: B. **13**, 851, **14**, 356, **16**, 457. Ueber Luftbäder zum Erhitzen und Regulatoren s. L. Meyer: B. **16**, 1087; **17**, 478.

Modificationen des Verdrängungsverfahrens für geringeren Druck rühren von La Coste (B. **18**, 2122), Schall (B. **22**, 140 dort Literatur; B. **25**, R. 444), Eykmann (B. **22**, 2754), V. Meyer u. Demuth (B. **23**, 311), Richards (B. **23**, 919 Anm.), Neuberg (B. **24**, 729, 2543) her.

Ueber ein abgeändertes Verfahren von Nilson u. Pettersson s. B. **17**, 987; **19**, R. 88 und J. pr. Ch. **33**, 1. Ueber das Verfahren von Biltz s. B. **21**, 2767.

---

1) Einfacher führt man die Reduction des Luftvolum auf 760 mm und 0° durch Vergleichung mit einem Normalvolum aus (S. 8).

3) Bestimmung des Moleculargewichtes in Lösungen.

a) Aus dem osmotischen Druck.

Nach der von van t'Hoff in neuester Zeit (Z. phys. Ch. **1**, 481; **3**, 198) entwickelten wichtigen Theorie der Lösungen[1]) zeigen die chemischen Substanzen in verdünnten Lösungen ein ganz ähnliches Verhalten, wie im gas- oder dampfförmigen Zustande, so dass die für Gase gültigen Gesetze (von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro) auch für Lösungen die gleiche Geltung haben. Entsprechend dem durch die Gastheilchen bewirkten Druck, üben auch die gelösten Substanztheilchen einen Druck aus, der sich direct in den osmotischen Erscheinungen äussert und daher osmotischer Druck genannt wird. Derselbe ist gleich dem Druck, welchen die gleiche Menge der Substanz ausüben würde, wenn sie in gasförmigem Zustande bei derselben Temperatur den gleichen Raum einnähme, wie die Lösung. Lösungen, welche moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen enthalten, üben den gleichen osmotischen Druck aus. Man kann daher, ähnlich wie aus dem Gasvolum oder Gasdruck, auch aus dem osmotischen Druck direct die Moleculargewichte von gelösten Substanzen ableiten.

Die Bestimmung des osmotischen Druckes geschieht nach Pfeffer mittelst sog. künstlicher Zellen mit halbdurchlässigen Wänden. Geeignete Abänderungen versprechen das Verfahren praktisch anwendbar zu machen (Ladenburg, B. **22**, 1225).

Ein anderes Verfahren zur Ermittelung des osmotischen Druckes, die plasmolytische Methode von de Vries (Z. phys. Ch. **2**, 415) beruht auf Verwendung lebender Pflanzenzellen.

Die Berechnung des Moleculargewichtes geschieht am einfachsten mittelst der allgemeinen Gasgleichung

$$pv = RT$$

in welcher R eine Constante und T die sog. absolute Temperatur von -273^0 an gerechnet bedeutet. Soll die Gasgleichung zugleich das Avogadro'sche Gesetz umfassen (dass moleculare Mengen der Gase oder gelösten Substanzen bei Gleichheit von Temperatur und Druck dasselbe Volum einnehmen), so muss man stets moleculare Mengen der Substanzen berücksichtigen. Für Grammenmoleculargewichte (also 2 gr Wasserstoff oder 31,92 gr Sauerstoff) bei der Temperatur von 0^0 (oder 273^0) und dem Druck (Gasdruck oder osmotischer Druck) von 76 mm Quecksilber beträgt die Constante 84500

$$p \cdot v = 84500 \cdot T \; ^{2)}$$

---

[1]) s. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. 1890. Lothar Meyer, Grundzüge der theoretischen Chemie, 2. Aufl. 1893.

[2]) $R = \frac{pv}{T}$; $p = 1033 = 76 \times 13{,}59$ (spec. Gew. des Quecksilbers); $v = 22330 = 32{,}92/0{,}001430$ (Gew. von 1 ccm Sauerstoff): $R = \frac{1033{,}22330}{273}$.

wobei v das Volum bezeichnet, welches dem Grammenmoleculargewicht entspricht ($v = \frac{M}{a}$, wo a das Grammengewicht von 1 ccm des Gases oder der gelösten Substanz bezeichnet, die in 1 ccm der Lösung enthalten ist). Führt man die Zahlenwerthe ein, so ergiebt sich die Gleichung

$$p . 13{,}59 \times \frac{M}{a} = 84500\,(273 + t),$$

mit den vier Variablen p, M, a und t, von denen die eine berechnet werden kann, wenn die 3 anderen gegeben sind. Das Moleculargewicht M ergiebt sich demnach aus der Formel

$$M = \frac{a . 84500\,(273 + t)}{p . 13{,}59} = \frac{a . 6218\,(273 + t)}{p}.$$

b) Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks oder der Erhöhung des Siedepunkts.

In naher Beziehung zum osmotischen Druck steht die Erniedrigung des Dampfdruckes der Lösungen. Bekanntlich zeigen bei gleichen Temperaturen die Lösungen einen geringeren Dampfdruck (f') als das reine Lösungsmittel (f) und sieden daher auch bei einer höheren Temperatur als letzteres. Die Erniedrigung des Dampfdruckes ($f—f'$) ist proportional der Menge der gelösten Substanz (Wüllner) gemäss der Gleichung

$$\frac{f-f'}{f} = k . g$$

in welcher k die „relative Dampfdruckerniedrigung“ $\left(\frac{f-f'}{f}\right)$ für einprocentige Lösungen und g den Procentgehalt bedeutet.

Bezieht man die Erniedrigung nicht auf gleiche Gewichte, sondern auf moleculare Mengen der gelösten Substanzen, so findet man, dass aequimoleculare Lösungen (welche in gleichen Mengen desselben Lösungsmittels moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen enthalten) eine gleich grosse Erniedrigung zeigen, — die moleculare Dampfdruckerniedrigung ist constant:

$$M . \frac{f-f'}{f} = C.$$

Vergleicht man ferner die relativen Dampfdruckerniedrigungen in verschiedenen Lösungsmitteln, so ergiebt sich wiederum, dass sie gleich sind, wenn gleiche Mengen der Substanz in molecularen Mengen der Lösungsmittel gelöst sind. In der allgemeinsten Fassung lautet das Gesetz: „Die Dampfdruckerniedrigung verhält sich zum Dampfdruck des Lösungsmittels (f) wie die Anzahl der Molecüle des gelösten Körpers (n) zur Gesammtanzahl der Molecüle (n + N):

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{n + N}$$

Ersetzt man n und N durch die Quotienten $\frac{g}{m}$ und $\frac{G}{M}$, in welchen g u. G die Gewichtsmengen der Substanz und des Lösungsmittels, und m

und M ihre resp. Moleculargewichte bezeichnen, so lassen sich aus der Dampfdruckerniedrigung leicht die Moleculargewichte berechnen.

Diese Sätze sind empirisch von F. M. Raoult 1887 aufgefunden worden und bald darauf theoretisch von van t'Hoff (S. 16) aus dem osmotischen Druck abgeleitet worden (Z. phys. Ch. 3, 115). Dieselben gelten nur für nicht flüchtige oder (im Verhältniss zum Lösungsmittel) wenig flüchtige Substanzen und zeigen ganz dieselben Abweichungen, wie die osmotischen Drucke oder die Gefrierpunktserniedrigungen.

Die Methoden zur Bestimmung der Dampfdrucke sind noch zu wenig genau und einfach, um für praktische Molekulargewichtsbestimmungen Anwendung zu finden (B. 22, 1084; Z. phys. Ch. 4, 538). Weit einfacher und genauer ist die Bestimmung der der Dampfdruckserniedrigung entsprechenden Siedepunktserhöhung (Beckmann, Z. phys. Ch. 4, 539; 6, 437; 8, 223).

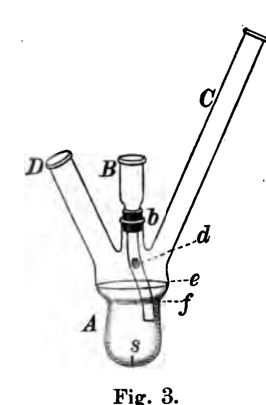


Fig. 3.

Verfahren von Beckmann. Als Siedegefäss dient ein dreifach tubulirtes Kölbchen A (Fig. 3), in dessen Boden ein Platindraht s eingeschmolzen ist zur Siedeerleichterung. Man füllt das Kölbchen bis zur halben Höhe f mit Granaten oder Glasperlen. Durch den weiteren seitlichen Tubus D führt ein genaues Thermometer (nach Walferdin), das bis an die Füllung reicht, und dessen Quecksilbergefäss später ganz in das Lösungsmittel eintauchen soll. Durch den mittleren Tubus b geht das Kühlrohr B in der Weise, dass das Dampfloch d als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten oder Glasperlen absteht, damit nicht später durch das Aufsteigen von Dampfblasen das Ausfliessen von Flüssigkeit behindert wird. Der mit Korken oder mittelst Glasschlüssen verschlossene Apparat wird bis auf's Centigramm genau tarirt und mit so viel Lösungsmittel beschickt, dass der Flüssigkeitsspiegel bei e steht. Eine zweite Wägung ergiebt die Menge des Lösungsmittels. Das beschickte Siedegefäss umgibt man mit einem Asbestmantel, welcher oben mit Watte ausgestopft wird und den Boden freilässt. Das Rückflussrohr B wird mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler oder, wenn das Metall angegriffen wird, mit einem Liebig'schen Glaskühler verbunden. Man beobachtet den Siedepunkt des Lösungsmittels, dann, nachdem die Substanz durch den Tubus C eingeführt ist, aufs Neue den Siedepunkt. Hierdurch lernt man die Siedetemperaturerhöhung kennen. Das Einführen abgewogener Substanzmengen wird mehrmals wiederholt und stets die Siedetemperaturerhöhung bestimmt. Für hochsiedende Lösungsmittel hat Beckmann einen in geeigneter Weise abgeänderten Apparat angegeben (Z. phys. Ch. 8, 223).

„S. Arrhenius zeigte, dass für die moleculare Siedepunktserhöhung eine Formel gültig ist, welche der von J. H. van t'Hoff für die moleculare Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten (S. 19) durchaus analog ist. Die moleculare Siedepunktserhöhung d ist nämlich:

$$d = 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{w},$$

worin T die absolute Siedetemperatur und w die Verdampfungswärme des Lösungsmittels bedeutet. Durch Auflösen von 1 Gramm-Molecül Stoff, d. h. wenn das Moleculargewicht des Stoffes gleich m ist, von m g Stoff in 100 g Lösungsmittel, wird der Siedepunkt um d^0 erhöht, durch Auflösen von p g Stoff in 100 g Lösungsmittel um $d_1 = d \cdot \frac{p}{m}$; daraus ergiebt sich

$$m = p \cdot \frac{d}{d_1}.$$

Darin bedeutet:

p das Gewicht (in Grammen) des Stoffes, welcher in 100 gr Lösungsmittel gelöst wurde,

d die moleculare Siedepunktserhöhung $\left(= 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{w}\right)$,

d_1 die beobachtete Siedepunktserhöhung."

Die moleculare Siedepunktserhöhung von Aether beträgt 21,1°, von Chloroform 36,6°, von Essigsäure 25,3°.

Ueber eine Methode zur Moleculargewichtsbestimmung durch Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf s. A. Naumann, B. **11**, 429.

c) Aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Am leichtesten und genauesten lassen sich die Moleculargewichte gelöster Substanzen aus der Erniedrigung der Gefrierpunkte ihrer Lösungen ableiten. Die Erniedrigung der Gefrierpunkte krystallisirbarer Lösungsmittel oder Substanzen (wie Wasser, Benzol, Eisessig) ist, wie schon Blagden (1788) und Rüdorff (1861) gefunden haben, proportional der Menge der in ihnen gelösten Substanz. Durch weitere Untersuchungen von Coppet (1871) und besonders von Raoult (seit 1882) ist es festgestellt, dass moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen in derselben Menge des Lösungsmittels gelöst die gleiche Gefrierpunktserniedrigung zeigen (Gesetz von Raoult). Bezeichnet t die Gefrierpunktserniedrigung, welche von p Grammen der Substanz in 100 g des Lösungsmittels hervorgebracht wird, so zeigt der sog. Depressionscoëfficient $\frac{t}{p}$ die Erniedrigung für 1 g der Substanz in 100 Grammen der Lösung an[1]). Durch Multipliciren des Depressionscoëfficienten mit dem Moleculargewicht der gelösten Substanzen erhält man die

---

[1]) Nach Arrhenius (Z. phys. Ch. **2**, 493) wird der Gehalt der Lösungen durch das Grammengewicht der Substanzen ausgedrückt, welche in 100 ccm der Lösung enthalten sind.

Moleculardepression, welche bei allen Substanzen für ein und dasselbe Lösungsmittel einen constanten Werth zeigt:

$$M \cdot \frac{t}{p} = C;$$

derselbe beträgt nach den experimentellen Bestimmungen von Raoult im Durchschnitt für Benzol 49, für Eisessig 39, für Wasser 19. Ist die Constante gegeben, so lässt sich das unbekannte Moleculargewicht der gelösten Substanz leicht berechnen:

$$M = C \frac{p}{t}.$$

Vergleicht man ferner die für verschiedene Lösungsmittel gefundenen Constanten, so findet man, dass sie in demselben Verhältniss stehen, wie die Moleculargewichte, dass mithin der Quotient aus den Moleculardepressionen und den Moleculargewichten eine constante Grösse ist (gegen 0,62). Es bedeutet dies, dass das Molecül irgend einer Substanz in 100 Molecülen einer Flüssigkeit gelöst den Erstarrungspunkt um nahe 0,62 erniedrigt.

Diese von Coppet und Raoult empirisch aufgefundenen Gesetze sind theoretisch von Guldberg (1870) und van t'Hoff (1886) aus der Dampfdrucksverminderung und dem osmotischen Druck abgeleitet worden. Die Constante C für die verschiedenen Lösungsmittel ergiebt sich aus der Formel $0{,}02 \frac{T^2}{w}$, in welcher T die Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels vom absoluten Nullpunkt an gerechnet, und w seine latente Schmelzwärme bezeichnet. Die so von van t'Hoff berechneten Constanten sind: 53 für Benzol, 38,8 für Essigsäure, 18,9 für Wasser (s. o.).

Die obigen Gesetze haben (ebenso wie die für die Dampfdruckserniedrigung und den osmotischen Druck) directe Geltung nur für indifferente, wenig chemisch-active Substanzen, während die Salze und die starken Säuren und Basen (d. h. alle Electrolyte) Ausnahmen bilden. Letztere zeigen grössere Gefrierpunktserniedrigungen (ebenso grössere osmotische Drucke und grössere Dampfdruckverminderung) als die berechneten, was nach der electrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius (Z. phys. Ch. **1**, 577, 631; **2**, 491) durch die Spaltung der Electrolyte in ihre freien Jonen erklärt wird. Aber auch die indifferenten Substanzen zeigen vielfache, meist entgegengesetzte Abweichungen, die dadurch bedingt werden, dass die gelösten Substanzen noch nicht völlig in Einzelmolecüle zerfallen sind. Am genauesten ergeben sich die Resultate in sehr verdünnten Lösungen und bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, der auf feste Körper am meisten dissociirend einwirkt.

Verschiedene geeignete Apparate und Arbeitsverfahren sind von Auwers (B. **21**, 711), Holleman (B. **21**, 860), Hentschel (Z. phys. Ch. **2**, 307), Beckmann (Z. phys. Ch. **2**, 638), Eykmann (Z. phys. Ch. **2**,

964), Klobukow (Z. phys. Ch. 4, 10) und Baumann und Fromm (B. 24, 1431) angegeben worden.

Verfahren von Beckmann. Ein starkwandiges, 2—3 cm weites Reagenzrohr (A) mit seitlichem Stutzen (E) (Fig. 4) wird mit 15—20 g des Lösungsmittels (bis auf Centigramme genau ausgewogen), beschickt und mittelst eines Korkes geschlossen, in welchem ein genaues Thermometer (nach Walferdin) nebst einem aus dickem Platindraht bestehenden Rührer eingesetzt ist. Der untere Theil des Reagenzrohres A ist mittelst Kork in einem etwas weiteren Glasrohr B befestigt, das als Luftmantel zur langsameren Ausgleichung der Temperaturen dient. Das Ganze wird in ein Becherglas mit einer Kühlflüssigkeit getaucht; für Eisessig (gegen 16° erstarrend) dient dazu kaltes Wasser, für Benzol (gegen 5°) genügt Eiswasser. Man bestimmt nun zunächst den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels, indem man dasselbe auf 1—2° unter seinen Gefrierpunkt abkühlt und dann durch Bewegen des Rührers (und durch zuvor hineingebrachte Platinblechschnitzel) die Krystallbildung einleitet. Das Thermometer steigt alsdann etwas und giebt in seinem, einige Zeit constant bleibenden höchsten Stande den Gefrierpunkt des angewandten Lösungsmittels an. Alsdann lässt man die Masse aufthauen, fügt durch den Stutzen eine genau gewogene Menge der Substanz hinzu, lässt dieselbe sich lösen und bestimmt in gleicher Weise wie zuvor den Gefrierpunkt der Lösung.

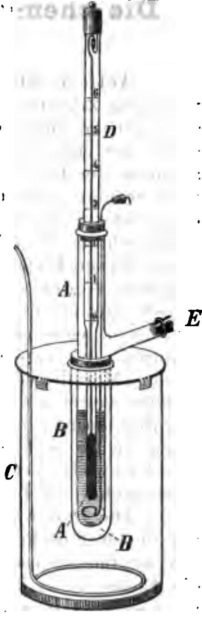
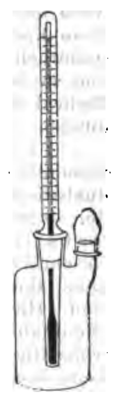


Fig. 4.

Ein sehr vereinfachtes **Verfahren von Eykmann** (Z. phys. Ch. 2, 964) gestattet die Bestimmung mit geringeren Mengen der Lösung (6 bis 8 g) und der Substanz durch Anwendung von Phenol als Lösungsmittel (gegen 38° schmelzend), dessen Moleculardepression noch grösser ist, als die des Benzols und theoretisch sich zu 76 berechnet (s. o.). Fig. 5 zeigt den von Eykmann verwendeten Apparat, ein zweifach tubulirtes Fläschchen, dessen einer Tubus durch ein eingeschliffenes Thermometer und dessen anderer Tubus durch ein aufgeschliffenes Glashütchen verschlossen ist.

Auch bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergeben, entgegen früheren Versuchen, nach den Untersuchungen von Paternò, die Kohlenstoffverbindungen meist normale Resultate; ausgenommen sind die Alkohole, Phenole, Säuren u. Oxime (B. 22, 1430; Z. phys. Ch. 5, 94).

Auch Naphtalin, dessen Depressionsconstante nach van t'Hoff gegen 70 beträgt, eignet sich zu Bestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode (B. 22, 2501; 23, R. 1; 24, 1431).


Fig. 5.

Die chemische Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Aeltere Ansichten. Als im Anfange dieses Jahrhunderts die merkwürdigen Zersetzungen der chemischen Verbindungen durch den electrischen Strom entdeckt wurden, drängte sich die Ansicht auf, dass die Ursache der chemischen Affinität in electrischen Kräften bestehe. Man nahm an, dass die Elementaratome verschiedene electrische Polaritäten besässen und ordnete alle Elemente ihrem electrischen Verhalten nach in eine electrische Spannungsreihe ein. Die chemische Vereinigung sollte auf der Ausgleichung der verschiedenen Electricitäten beruhen. Eine nothwendige Folge dieser Hypothese war die dualistische Auffassung der Constitution der chemischen Verbindungen. Jede chemische Verbindung musste aus zwei electrisch verschiedenen Gruppen bestehen, welche weiter aus zwei verschiedenen Gruppen oder Elementen zusammengesetzt sein konnten. So fasste man die Salze als Verbindungen der electropositiven Basen (Metalloxyde) mit electronegativen Säuren (Säureanhydriden) auf, welche weiter als binäre Verbindungen von Sauerstoff mit Metallen, resp. Metalloïden betrachtet wurden (Anorg. Ch. 7. Aufl. 299). Auf diesen Grundlagen baute sich die electrochemische, dualistische Theorie von Berzelius auf, welche bis Anfang der 60er Jahre die chemische Wissenschaft in Deutschland fast ausschliesslich beherrschte.

Die in der anorganischen Chemie geltenden Grundsätze wurden auch auf die organischen Substanzen angewandt. Man nahm an, dass in letzteren zusammengesetzte Gruppen, Radicale, dieselbe Rolle spielen, wie die Elemente in den Mineralverbindungen. Man definirte die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale (Liebig 1832) und baute die chemische Radicaltheorie auf, welche in Deutschland zugleich mit der electrochemischen Theorie in Geltung blieb. Nach dieser Theorie bestand die Aufgabe der organischen Chemie darin, diese Radicale im Sinne der dualistischen Anschauung als nähere Bestandtheile der organischen Verbindungen zu ermitteln und abzuscheiden, und so deren Constitution aufzuklären (Liebig und Wöhler: Ueber das Radical der Benzoësäure, A. **3**, 249; Bunsen: Ueber die Kakodylverbindungen, A. **31**, 175; **37**, 1; **42**, 14; **46**, 1).

Unterdessen waren in Frankreich Thatsachen entdeckt worden, namentlich seit Anfang der 30er Jahre, mit welchen die electrochemische, dualistische Theorie nicht vereinbar war. Man hatte gefunden, dass in den organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzt (substituirt) werden kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen wesentlich verändert erschien. Den electronegativen Halogenen kam eine ganz ähnliche chemische Function zu, wie dem electropositiven Wasserstoff. Hiermit war die electrochemische Hypothese als irrthümlich erwiesen. Die dualistische Anschauung wurde durch eine unitäre ersetzt. Alle zu frühzeitigen Speculationen über die Natur der chemischen Affinität bei Seite lassend, betrachtete man die chemischen Verbindungen als nach gewissen Grundformen — Typen — zusammengesetzt, in welchen einzelne Elemente durch andere ersetzt werden können: ältere Typentheorie von Dumas, Kerntheorie von Laurent. Dabei unterschied Dumas chemische Typen und mechanische Typen. Zu demselben chemischen Typus, in die nämliche *Gattung* rechnete er die Substanzen,

die wie Essigsäure und Chloressigsäure mit denselben Grundeigenschaften begabt sind, denselben chemischen Charakter besitzen. Demselben mechanischen Typus, einer *natürlichen Familie* angehörig betrachtete Dumas mit Regnault die im Bau miteinander verwandten Verbindungen von verschiedenem chemischem Charakter: Alkohol, Essigsäure. Zugleich verneinte man die Praeexistenz von Radicalen im Sinne der dualistischen Anschauung.

Die typisch-unitäre Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen hatte zur wichtigen Folge die richtige Feststellung der Begriffe Aequivalent, Atom und Molecül (Laurent und Gerhardt). Erst hierdurch war die sichere Grundlage zur weiteren Entwickelung gelegt. Nachdem das Molecül als chemische Einheit festgestellt war, konnte man sich wieder der Betrachtung der Gruppirung der Atome im Molecül, der Constitution der näheren Bestandtheile des Molecüls zuwenden. Die Erforschung der Reactionen der doppelten chemischen Umsetzung, wobei einzelne Atomgruppen (Radicale oder Reste) erhalten bleiben und umgetauscht werden können (Gerhardt), besonders die wichtigen Entdeckungen der Aminbasen oder substituirten Ammoniake durch Würtz (1849) und Hofmann (1849), ferner die bahnbrechenden Untersuchungen von Williamson (1850) und Chancel (1850) über die Zusammensetzung der Aether und die Entdeckung der Säureanhydride durch Gerhardt (1851) führten zu einer „typischen" Auffassung einzelner Körpergruppen. Williamson bezog die Alkohole und Aether auf den Typus Wasser. A. W. Hofmann brachte die substituirten Ammoniake in eine ähnliche Beziehung zum Ammoniak. Eine ausgedehnte Anwendung erfuhr diese typische Anschauungsweise in der Typentheorie von Gerhardt (1853), welche als eine Verschmelzung der älteren Typen- und Substitutionstheorie von Dumas und Laurent mit der Radicaltheorie von Berzelius und Liebig betrachtet werden kann. Sie beruht auf dem Begriff des Molecüls und nimmt eine weitere Gruppirung der Atome im Molecül an. Der Begriff der Radicale war aber ein anderer geworden; man verstand darunter nicht mehr den Elementen vergleichbare, isolirbare Atomgruppen, sondern weiter nichts als Reste der Molecüle, welche bei gewissen Reactionen unverändert bleiben.

Die Kohlenstoffverbindungen den einfachsten anorganischen Verbindungen vergleichend, bezog Gerhardt dieselben auf folgende Grundformen oder Typen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Wasserstoff — Chlorwasserstoff — Wasser — Ammoniak

von welchen sie durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Gruppen oder Radicale abgeleitet werden können. Auf den Typus Wasserstoff und Chlorwasserstoff bezog man alle Verbindungen, welche man als aus zwei, direct miteinander verbundenen Gruppen bestehend betrachten konnte, so z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Aethylwasserstoff — Aethylchlorid — Cyanwasserstoff — Cyanaethyl — Acetylchlorid.

Zum Typus Wasser rechnete man alle Körper, welche man vom Wasser durch Ersetzung von Wasserstoff ableiten konnte:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$
Alkohol	Essigsäure	Aethylaether	Acetanhydrid.

Den Haupttypen stellten sich Nebentypen zur Seite. An den Haupttypus $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ reihten sich die Nebentypen $\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}J\\H\end{matrix}\right\}$, an den Haupttypus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ der Nebentypus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ u. s. w.

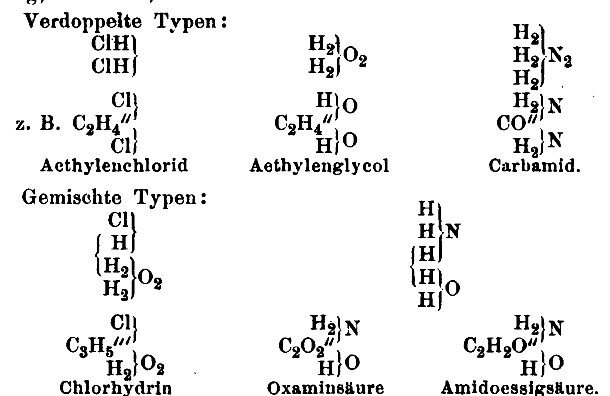
Zum Ammoniaktypus rechnete man alle Derivate des Ammoniaks:

$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N$
Methyl-amin	Trimethyl-amin	Acetamid	Cyansäure.

Gerhardt's Typen waren chemische Typen, er selbst drückte das so aus: „mes types sont des types de double décomposition". Von diesem Gesichtspunkt aus wird es verständlich, dass er den Typus $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ neben den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ stellte. Diese Typen hatten aber nicht mehr die eng eingeschränkte Bedeutung wie früher. Man bezog zuweilen ein und denselben Körper auf verschiedene Typen, je nach den Umsetzungen, welche man durch die Formel ausdrücken wollte. So bezog man den Aldehyd auf den Typus Wasserstoff oder Wasser; die Cyansäure auf den Typus Wasser oder Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O, \qquad \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}O \text{ und } \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die Entwickelung des Begriffes der mehrwerthigen (mehratomigen) Radicale, die Erkenntniss, dass in den Kohlenstoffradicalen Wasserstoff durch die Gruppen OH und NH_2 ersetzt werden kann etc., führte zur weiteren Aufstellung der multiplen und gemischten Typen (Williamson, Odling, Kekulé):



In diesen multiplen und gemischten Typen wurde die Vorstellung zum Ausdruck gebracht, dass durch die mehrwerthigen Radicale zwei oder mehrere *Typenmolecüle,* wenn man so sagen darf, zu einem

Ganzen — einem Molecül — vereinigt werden. Vergleicht man diese typischen Formeln mit den gegenwärtig gebräuchlichen Structurformeln, so sieht man, dass erstere den Uebergang darstellen von den empirischen, unitären Formeln zu den jetzigen Formeln, welche die *Art der Bindung* der Atome im Molecül ausdrücken.

Der nächste Schritt war die Vermehrung der Gerhardt'schen Typen um den Typus Grubengas $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ durch Kekulé 1856 (A. **101**, 204).

Neuere Ansichten. 1857 deutete Kekulé in seiner Abhandlung: Ueber die sog. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale (A. **104**, 129) die Idee der Typen durch die Annahme einer besonderen Function der Atome — ihre Atomigkeit oder Basicität (Valenz, Werthigkeit) —, in der er die Ursache der Gerhardt'schen Typen fand. Kekulé griff dabei mehr auf Dumas' mechanische Typen zurück als auf Gerhardt's Doppelzersetzungstypen. Es verschwand damit für ihn der Unterschied, den Gerhardt zwischen dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ sah. 1858 sprach Kekulé die Forderung aus, „dass es nöthig sei, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen.“ Er fährt fort: „Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radicale betrachtet werden können und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, dass man die Betrachtung auch auf die Constitution der Radicale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Elemente untereinander ermitteln und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radicale, wie die ihrer Verbindungen herleiten soll.“ (A. **106**, 136.) Die Erkenntniss der Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihrer Eigenschaft, sich untereinander zu verbinden, erklärte die Existenz und den Bindungswerth der Radicale sowie ihre Constitution (Kekulé l. c. und Couper, A. ch. phys. [3] **53**, 469). Die Typentheorie ist mithin nicht, wie es zuweilen heisst, als irrthümlich widerlegt worden, sondern sie hat nur in einem weiteren Princip eine Verallgemeinerung und Verdeutlichung gefunden: in der Ausdehnung der Werthigkeitstheorie oder Valenztheorie von Kekulé und Couper auf die Kohlenstoffverbindungen.

Während man früher neben empirischen Formeln, welche nur die atomistische Zusammensetzung des Molecüls angaben, mehr oder weniger einseitige rationelle Formeln (Berzelius), die nur Umsetzungsformeln waren, anwendete, um sich bis zu einem gewissen Grad von dem chemischen Verhalten einer Kohlenstoffverbindung Rechenschaft zu geben, sprach Kekulé jetzt von der *Art der Bindung der Atome im Molecül*, durch deren Erkenntniss die Constitution der Kohlenstoffverbindung festgestellt wird (Constitutionsformeln). Lothar Meyer führte dann den Ausdruck: *Verkettung der Kohlenstoffatome* in die Wissenschaft ein (Gesetz der Verkettung der Kohlenstoffatome). Der jetzt für diese Anschauung am meisten gebrauchte Ausdruck Structur (Structurformeln) rührt von Butlerow her.

Eine ausserordentlich fruchtbare Anwendung der Valenztheorie ist die Benzoltheorie Kekulé's, nach welcher zum ersten Male in einer Kohlenstoffverbindung eine geschlossene Kohlenstoffkette, ein aus sechs Kohlenstoffatomen bestehender Ring, angenommen wurde. Auf das Vorhandensein des „Benzolrings" ist die auffallende Beständigkeit der aromatischen Verbindungen zurückzuführen. Eine Ausdehnung dieser Betrachtung auf die Pyridingruppe führte Körner zur Annahme des Pyridinrings. In immer rascherer Aufeinanderfolge sind diesen Ringsystemen zahlreiche andere in der neueren Zeit an die Seite getreten.

Grundsätze der Lehre oder Theorie der chemischen Structur der Kohlenstoffverbindungen, Atomverkettungstheorie oder Structurtheorie. Die Constitutions- oder Structurformeln beruhen auf folgenden aus der Erfahrung abgeleiteten und durch neue Erfahrung bestätigten Grundsätzen.

1. *Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig,* wie das auch in der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System zum Ausdruck kommt. Ein Atom Kohlenstoff vermag im Maximum vier gleichartige oder verschiedene einwerthige Atome oder Atomgruppen zu binden:

CH_4	CFl_4	CCl_4
Methan	Tetrafluorkohlenstoff	Tetrachlorkohlenstoff.
CH_3Cl	CH_3NH_2	CH_2Cl_2
Chlormethyl	Methylamin	Dichlormethan.

In wenigen Verbindungen, wie in Kohlenoxyd CO und den Isonitrilen oder Carbylaminen $R'{-}N{=}C$ (A. **270**, 267) spielt das Kohlenstoffatom die Rolle eines zweiwerthigen Elementes.

2. *Die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms sind gleichwerthig,* d. h. es lassen sich keine Verschiedenheiten derselben bei der Bildung von Verbindungen nachweisen. Ersetzt man in der einfachsten Kohlenstoffverbindung dem Methan CH_4 eines der vier Wasserstoffatome durch dasselbe einwerthige Atom oder dieselbe einwerthige Atomgruppe, so entsteht jedes Monosubstitutionsproduct nur in einer Modification. Bei der Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten sind die vier Wasserstoffatome des Methans völlig gleichartig gebunden, folglich ist es einerlei, welches substituirt wird. Von

CH_3Cl	CH_3OH	CH_3NH_2
Monochlormethan	Methylalkohol	Methylamin

ist nur eine Modification bekannt.

3. *Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit sich miteinander zu verbinden.* Bei zwei Kohlenstoffatomen kann dies in dreifacher Weise geschehen:

a. Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je einer Valenzein-

heit, dann hat die Atomgruppe ≡C–C≡ noch sechs freie Verwandtschaften zur Verfügung.

b. Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je zwei Valenzeinheiten, dann hat die Atomgruppe =C=C= noch vier freie Verwandtschaftseinheiten zur Verfügung.

c. Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je drei Valenzeinheiten, dann hat die Atomgruppe –C≡C– nur noch zwei freie Verwandtschaftseinheiten zur Verfügung.

Im ersten Fall befinden sich die beiden Kohlenstoffatome in einfacher, im zweiten Fall in doppelter, im dritten Fall in dreifacher Bindung und man spricht von einem einfach, doppelt oder dreifach gebundenen Kohlenstoffatompaar.

Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit, sich miteinander zu verbinden, in höherem Maasse als die Atome irgend eines anderen Elementes. Es entstehen dann Kohlenstoffkerne, Kohlenstoffskelette, die entweder offene Kohlenstoffketten oder geschlossene Kohlenstoffketten, sog. Kohlenstoffringe bilden. Die Kohlenstoffkerne vermögen mit den übrig bleibenden nicht zur Kernbildung verwendeten Verwandtschaftseinheiten die Atome anderer Elemente und Atomgruppen der verschiedensten Art zu binden; auf diese Weise entstehen die zahllosen Kohlenstoffverbindungen.

Die wechselseitige Bindung der Atome versinnlicht man in den Formeln nach Couper's Vorgang häufig durch Bindestriche und nennt gerade diese Formeln, die besonders anschaulich den Bau der Kohlenstoffverbindung wiedergeben, Structurformeln.

```
   H            H             H              H
   |            |             |              |
 H–C–H        H–C–Cl        H–C–O–H        H–C–N<H
   |            |             |              |    H
   H            H             H              H
```

Gesättigte und ungesättigte Kohlenstoffverbindungen. Man nennt diejenigen Verbindungen, in denen nur einfach gebundene Kohlenstoffatome vorkommen „gesättigte Kohlenstoffverbindungen“ oder „Grenzverbindungen“, weil ohne Zerfall der Kohlenstoffkette weitere Valenzen nicht mehr gebunden werden können. Diejenigen Verbindungen dagegen, welche doppelt oder dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten, nennt man ungesättigte Verbindungen. Da zur Zusammenkettung der Kohlenstoffatome die einfache Bindung genügt, so vermag ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar noch zwei Valenzeinheiten zu binden unter Lösung der doppelten Bindung

und Uebergang derselben in eine einfache Bindung, ohne dass Zerfall der Kette eintritt, z. B.:

$$\begin{matrix} H{-}C{-}H \\ \| \\ H{-}C{-}H \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{matrix}$$

Aethylen Aethan.

Ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar vermag vier Valenzeinheiten zu binden. Die Lösung der dreifachen Bindung kann schrittweise erfolgen, alsdann geht das dreifach gebundene Kohlenstoffatompaar zunächst in ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar über, z. B.:

$$\begin{matrix} C{-}H \\ ||| \\ C{-}H \end{matrix} \xrightarrow{2H} \begin{matrix} H{-}C{-}H \\ \| \\ H{-}C{-}H \end{matrix} \xrightarrow{2H} \begin{matrix} H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{matrix}$$

Die ungesättigten Verbindungen besitzen die Fähigkeit unter Lösung der doppelten und dreifachen Kohlenstoffbindung durch Addition von zwei beziehungsweise vier einwerthigen Atomen in gesättigte Verbindungen überzugehen.

Ebenso verhalten sich viele Verbindungen, die doppelt gebundenen Kohlenstoff-Sauerstoff $=C=O$ (Aldehyde und Ketone, siehe diese) oder dreifach gebundenen Kohlenstoff-Stickstoff $-C\equiv N$ enthalten (Säurenitrile, s. diese). Sie sind in demselben Sinne ungesättigt und vermögen unter Lösung der doppelten, beziehungsweise dreifachen Bindung in gesättigte Verbindungen überzugehen, in denen die polyvalenten Atome nur einfach miteinander gebunden sind:

$$\begin{matrix} H{-}C{=}O \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} H \\ | \\ H{-}C{-}O{-}H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C{\equiv}N \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} H \\ | \\ H{-}C{-}NH_2 \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{matrix}$$

Acetaldehyd Aethylalkohol Acetonitril Aethylamin.

Radicale, Reste, Gruppen. Die Annahme von Radicalen, die für sich bestehen können und in den Molecülen eine Art Sonderexistenz führen, einen Staat im Staate bilden, ist längst verlassen. Die Structurformeln sind unitäre Formeln, sie räumen keinem Atom gegenüber einem anderen Atom in demselben Molecül eine bevorzugte Stellung ein. Wir nennen Radicale Atomgruppen, besonders Kohlenstoff-haltige, die bei vielen Reactionen nicht verändert werden, sich von einer Verbindung in eine andere übertragen lassen; aber auch die ein-, zwei-, drei-, und mehrwerthigen Atomcomplexe, die übrig bleiben, wenn man sich aus einem gesättigten Körper

Atome oder Atomgruppen beseitigt denkt. Es führt uns das Methan durch schrittweise Wegnahme von Wasserstoff zu folgenden Radicalen von verschiedener Werthigkeit:

CH_4	CH_3-	$CH_2=$	$CH\equiv$
Methan	Methyl	Methylen	Methenyl oder Methin
gesättigt	ein-	zwei-	dreiwerthiges Radical.

Scheidet man derartige Radicale aus geeigneten Verbindungen z. B. aus Halogenverbindungen ab, so vereinigen sich je zwei Radicale zu einem Molecül:

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + 2Na = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2NaJ:$$

$$\begin{matrix} CH_2J_2 \\ CH_2J_2 \end{matrix} + 4Cu = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2Cu_2J_2$$

$$\begin{matrix} CHCl_3 \\ CHCl_3 \end{matrix} + 6Na = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 6NaCl.$$

Oder es findet eine Atomverschiebung statt und es entsteht ein Molecül mit derselben Kohlenstoffatomzahl, in dem die Verwandtschaftseinheiten ausgeglichen sind:

$$\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2Na = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2NaCl \quad \text{und nicht} \quad \begin{matrix} CH= \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Als gleichwerthig mit dem Ausdruck „Radical“ gebrauchen wir die Ausdrücke „Rest“, „Gruppe“ besonders bei unorganischen Radicalen z. B.:

$-OH$ Wasserrest oder Hydroxylgruppe,
$-SH$ Schwefelwasserstoffrest oder Sulfhydrylgruppe,
$-NH_2$ Ammoniakrest oder Amidogruppe,
$=NH$ Imidogruppe,
$-NO_2$ Nitrogruppe,
$-NO$ Nitrosogruppe.

Homologe und isologe Reihen.

Auf die Erscheinung der Homologie lenkte 1842 Schiel (A. **43**, 107; **110**, 141) die Aufmerksamkeit unter Hinweis auf die Alkoholradicale, bald darauf Dumas bei den fetten Säuren. Gerhardt führte die Ausdrücke homologe und isologe Reihen ein und zeigte, welche Rolle diese Reihen bei der Classification der Kohlenstoffverbindungen spielen. Erst die Atomverkettungstheorie machte uns mit der Ursache der Homologie bekannt.

Die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome äussert sich am deutlichsten in den Kohlenwasserstoffen. Entzieht man dem einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan CH_4, ein Atom Wasserstoff, so vermag die übrig bleibende einwerthige Gruppe CH_3 sich mit einer andern zu vereinigen zu dem Körper CH_3-CH_3 oder C_2H_6, dem Aethan oder Dimethyl. In diesem Körper kann

wieder ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CH_3 vertreten werden, wodurch der Körper $CH_3-CH_2-CH_3$ das Propan entsteht. Deutlicher stellt sich die Structur dieser Körper in folgender graphischer Darstellungsweise dar:

$$\begin{array}{ccc} \begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H- & C & -H \\ & | & \\ & H & \end{matrix} & \begin{matrix} & H & H & \\ & | & | & \\ H- & C- & C & -H \\ & | & | & \\ & H & H & \end{matrix} & \begin{matrix} & H & H & H & \\ & | & | & | & \\ H- & C- & C- & C & -H \\ & | & | & | & \\ & H & H & H & \end{matrix} \\ CH_4 & C_2H_6 & C_3H_8 \end{array} \quad \text{etc.}$$

Durch Fortsetzung dieser gleichsam kettenartigen Verbindung der Kohlenstoffatome entsteht eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen:

$$\underset{C_4H_{10}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_3} \qquad \underset{C_5H_{12}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \text{ u. s. w.}$$

Eine solche Reihe von Substanzen ähnlicher chemischer Structur und übereinstimmendem chemischem Charakter nennt man eine homologe Reihe. Die Zusammensetzung einer homologen Reihe kann durch eine allgemeine empirische oder rationelle Reihenformel ausgedrückt werden. Die Reihenformel für die homologen Sumpfgas- oder Methankohlenwasserstoffe ist C_nH_{2n+2}. Jedes Glied einer homologen Reihe unterscheidet sich von dem nächst vorhergehenden und dem nächst folgenden um die Zusammensetzungsdifferenz von CH_2. Die Erscheinung der Homologie beruht also auf der Verkettungsfähigkeit der vierwerthigen Kohlenstoffatome.

Ausser den homologen Reihen der gesättigten oder Sumpfgaskohlenwasserstoffe gibt es noch zahlreiche andere homologe Reihen, einige der einfachsten sind die homologen Reihen der einwerthigen Alkohole, der Aldehyde und Monocarbonsäuren:

$C_nH_{2n+2}O$		$C_nH_{2n}O$		$C_nH_{2n}O_2$	
CH_4O	Methylalkohol	CH_2O	Formaldehyd	CH_2O_2	Ameisensäure
C_2H_6O	Aethylalkohol	C_2H_4O	Acetaldehyd	$C_2H_4O_2$	Essigsäure
C_3H_8O	Propylalkohol	C_3H_6O	Propylaldehyd	$C_3H_6O_2$	Propionsäure
$C_4H_{10}O$	Butylalkohol	C_4H_8O	Butylaldehyd	$C_4H_8O_2$	Buttersäure
	u. s. w.		u. s. w.		u. s. w.

Chemisch ähnliche Kohlenstoffverbindungen, die sich durch eine andere Zusammensetzungsdifferenz als $n.CH_2$ von einander unterscheiden, z. B. gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden sog. isologe Reihen nach Gerhardt:

$$\begin{array}{l} C_2H_6 \ldots\ldots C_2H_4 \ldots\ldots C_2H_2 \\ C_3H_8 \ldots\ldots C_3H_6 \ldots\ldots C_3H_4. \end{array}$$

Isomerie: Polymerie; Metamerie; Ketten- oder Kernisomerie; Stellungs- oder Ortsisomerie. Während man früher der Ansicht war, dass Körper mit verschiedenen Eigenschaften auch nothwendig verschiedene Zusammensetzung haben müssen, wurden im Anfang

der zwanziger Jahre die ersten Kohlenstoffverbindungen aufgefunden, welche diese Ansicht als irrig erwiesen.

1823 zeigte Liebig, dass cyansaures und knallsaures Silber gleich zusammengesetzt sind. 1825 fand Faraday im comprimirten Oelgase einen flüssigen Kohlenwasserstoff von derselben Zusammensetzung wie das gasförmige Aethylen. Das Jahr 1828 brachte Wöhler's folgenreiche Entdeckung der Umwandlung von cyansaurem Ammonium in Harnstoff. 1830 stellte Berzelius fest, dass Weinsäure und Traubensäure gleich zusammengesetzt sind.

Berzelius schlug 1830 vor, Körper, die gleich zusammengesetzt sind, aber verschiedene Eigenschaften besitzen, als isomere Körper (*ἰσομερής*, aus gleichen Theilen zusammengesetzt) zu bezeichnen. 1831 unterschied Berzelius zwei Arten von Isomerie, nämlich Isomerie bei Körpern von verschieden grossem Moleculargewicht: „Polymerie" und Isomerie bei Körpern von gleich grossem Moleculargewicht: „Metamerie".

In rascher Aufeinanderfolge wurden zahlreiche isomere Kohlenstoffverbindungen entdeckt und damit gewann die Beantwortung der Frage nach der Ursache der Isomerieerscheinungen eine immer grössere Bedeutung für die Entwickelung der organischen Chemie. Der allmählich erreichte tiefere Einblick in die Structur der Kohlenstoffverbindungen hatte eine weitergehende Eintheilung der Metamerieerscheinungen zur nothwendigen Folge.

Mit dem Ausdruck Metamerie bezeichnet man diejenige Art der Isomerie, die auf der Homologie der durch verschiedene polyvalente Atome zusammengehaltenen Radicale beruht. Werden homologe Radicale durch polyvalente Elemente verknüpft, so sind die Verbindungen miteinander metamer, bei denen die Summe der in den Radicalen enthaltenen Elemente gleich ist (dabei kann H als einfachstes Radical betrachtet werden), z. B.:

$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ ist metamer mit $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$

Aethylalkohol — Methyläther

$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O$ ist metamer mit $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$

Propylalkohol — Aethylmethyläther

$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ ist metamer mit $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$

Aethylamin — Dimethylamin

$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$ ist metamer mit $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ und $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$

Propylamin — Aethylmethylamin — Trimethylamin.

Bei dieser Ableitung blieb die Constitution der Radicale aus dem Spiel, die typischen Formeln waren ausreichend zum Verständniss. Als Ursache der Homologie haben wir die Verkettungsfähigkeit der vierwerthigen Kohlenstoffatome erkannt und auf dieselbe Ursache lassen sich andere Isomerieerscheinungen zurückführen, die nicht unter die eben als Metamerie bezeichneten Isomerieverhältnisse fallen.

Bei der Ableitung der Formeln der fünf einfachsten Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{2n+2} wurde aus der Methanformel CH_4 die Aethanformel $CH_3.CH_3$ entwickelt und aus dieser die Propanformel $CH_3CH_2.CH_3$. Bei dem Propan unterscheidet man das mittelständige Kohlenstoffatom von den endständigen Kohlenstoffatomen. Das erstere ist beiderseitig an zwei andere Kohlenstoffatome gebunden und besitzt daher noch zwei Valenzeinheiten, welche durch zwei Wasserstoffatome gesättigt sind. Die endständigen Kohlenstoffatome der Kette sind dagegen an drei Wasserstoffatome gebunden.

Anders liegt die Sache bei dem nächsten Glied der Reihe. Wir haben oben (S. 30) nur den einen Fall berücksichtigt, dass ein Wasserstoffatom einer endständigen Methylgruppe des Propans durch die CH_3-Gruppe substituirt wurde. Das führte zu der Formel $CH_3CH_2CH_2CH_3$. Allein die CH_3-Gruppe hätte auch ein Wasserstoffatom der mittelständigen CH_2-Gruppe vertreten können, was zu der Formel $\begin{array}{c}CH_3\text{–}CH\text{–}CH_3\\ |\\ CH_3\end{array}$ geführt haben würde. Dieser Kohlenwasserstoff hat eine verzweigte Kohlenstoffkette. Wir nennen das Butan, welches eine gerade fortlaufende Kette enthält, das normale Butan, das mit ihm isomere: Isobutan, zusammengezogen aus isomeres Butan.

Leitet man in derselben Weise aus den Formeln der beiden Butane:

$$\underset{\text{normales Butan}}{CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_3} \qquad \underset{\text{Isobutan}}{CH_3\text{–}CH(CH_3)_2}$$

die Formeln der der Theorie nach möglichen isomeren Pentane ab, so erhält man folgende drei Isomere, die auch thatsächlich bekannt sind:

$$\underset{\text{normales Pentan}}{CH_3\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_3} \qquad \underset{\text{Isopentan}}{\begin{array}{c}CH_3.CH\text{–}CH_2.CH_3\\ |\\ CH_3\end{array}} \qquad \underset{\text{Pseudopentan, Tetramethylmethan.}}{\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH_3\text{–}C\text{–}CH_3\\ |\\ CH_3\end{array}}$$

Mit der Zahl der Kohlenstoffatome wächst rasch die Zahl der möglichen Isomeriefälle.

Als Ursache der Isomerie erscheint bei den homologen Grenzkohlenwasserstoffen, wie in zahlreichen anderen Fällen, die verschiedene Constitution der Kohlenstoffkette. Die durch die verschiedene Bindungsweise, durch die verschiedene Structur des Kohlenstoffkerns oder der Kohlenstoffkette verursachte Isomerie nennt man Kern- oder Kettenisomerie.

Wieder eine andere Art der Isomerie tritt uns entgegen bei der Untersuchung der Substitutionsproducte der Grenzkohlenwasserstoffe. Nach dem Satz der Gleichwerthigkeit der vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms (S. 26) ist sowohl vom Methan als vom Aethan nur ein Monochlorsubstitutionsproduct denkbar und bekannt. Dieselbe Betrachtung, die uns oben zu der Erkenntniss geführt hat, dass zwei CH_3-substituirte Propane, also zwei isomere Butane der Theorie nach möglich sind, führt uns dazu, dass auch zwei Monochlorpropane der Theorie nach denkbar sind, je nachdem das Chloratom ein Wasserstoffatom an einem der endständigen Kohlenstoffatome oder am mittelständigen Kohlenstoffatom ersetzt hat:

$CH_3-CH_2-CH_2Cl$ Normal-Propylchlorid $CH_3-CHCl-CH_3$ Isopropylchlorid.

Denkt man sich zwei Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom des Propans durch ein Sauerstoffatom ersetzt, so erhält man die Isomerie:

CH_3-CH_2-CHO Propylaldehyd $CH_3-CO-CH_3$ Aceton.

Bei den beiden bekannten Monochlorpropanen, sowie dem Propylaldehyd und Aceton ist die Ursache der Isomerie nicht in der Verschiedenheit der Constitution der Kohlenstoffkette zu suchen, sondern in der verschiedenen Stellung der Chloratome beziehungsweise Sauerstoffatome an derselben Kohlenstoffkette. Die Isomerie, welche durch die verschiedene Stellung substituirender Elemente an derselben Kohlenstoffkette verursacht wird, nennt man Stellungs- oder Ortsisomerie.

Die innige Verwandtschaft der beiden Arten von Isomerie geht zur Genüge aus der Ableitung der Begriffe von Kern- oder Kettenisomerie und Stellungs- oder Ortsisomerie hervor.

Neuere Gestaltungen der Structurtheorie.

Die Atomverkettungstheorie eröffnete uns nicht nur einen Einblick in die Ursachen zahlreicher Isomerieerscheinungen, sondern sie liess uns auch noch nicht bekannte voraussehen und begrenzte ihre Zahl in einer ganz bestimmten Weise. In der That wurden in vielen Fällen die von der Theorie angezeigten isomeren Modificationen später aufgefunden. Nur bei manchen anfangs

wenig zahlreichen Isomerien blieben die aus den synthetischen und analytischen Reactionen abgeleiteten Structurformeln ungenügend, insofern als verschiedene Verbindungen bekannt wurden, denen dieselbe Structurformel beizulegen war. Die grösste Aehnlichkeit in den für die Structur beweisenden Reactionen war verbunden mit völliger Verschiedenheit vor allem der physikalischen Eigenschaften der hierher gehörigen Kohlenstoffverbindungen. Man war zunächst geneigt, solche Verbindungen als physikalisch Isomere zu bezeichnen, indem man sie durch Annahme verschieden grosser Complexe chemisch gleichartiger Molecüle deutete. Einige besonders gut untersuchte Gruppen derartiger Isomerien sind die folgenden:

1. Die *vier symmetrischen Dioxybernsteinsäuren*: $\begin{matrix} HOHC.CO_2H \\ | \\ HOHC.CO_2H \end{matrix}$

Die gewöhnliche oder Rechts-Weinsäure und die Traubensäure, deren Isomerie bereits 1830 Berzelius feststellte (S. 31), denen später durch Pasteur's klassische Untersuchungen die sog. Linksweinsäure und die inactive oder Mesoweinsäure zur Seite trat.

2. Die *beiden symmetrischen Aethylendicarbonsäuren*: $\begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix}$

Die Fumarsäure und die Maleïnsäure.

3. Die drei *α-Oxypropionsäuren* $CH_3.CH(OH).CO_2H$, die inactive Gährungsmilchsäure und die Fleischmilchsäure, zu denen neuerdings die Linksmilchsäure sich gesellte; u. a. m.

Unter diesen Verbindungen befinden sich Substanzen, welche verflüssigt, also geschmolzen oder in Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links oder rechts abzulenken vermögen. Die Richtung der Ablenkung wird durch den Zusatz „Rechts" oder „Links" zu dem Namen der betreffenden Substanzen gekennzeichnet. Derartige Kohlenstoffverbindungen nennt man „optisch active" Substanzen (S. 59) im Gegensatz zu zahllosen anderen Kohlenstoffverbindungen, welche verflüssigt auf die Ebene des polarisirten Lichtes ohne Einfluss sind, den „optisch inactiven" oder „inactiven" Kohlenstoffverbindungen.

Eine unmittelbare Synthese optisch activer Kohlenstoffverbindungen ist bis jetzt nicht gelungen, wohl aber hat man optisch inactive Kohlenstoffverbindungen synthetisch darstellen gelernt, die sich nach den von Pasteur ermittelten Methoden in ihre Componenten von gleich grossem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen zerlegen lassen. Bei der Spaltung des traubensauren Natrium-Ammoniumsalzes in das entsprechende, verschieden lösliche rechts-

und linksweinsaure Natrium-Ammoniumsalz entdeckte Pasteur, dass die Krystallformen dieser Salze Hemiëdrie zeigen, sich wie Gegenstand und Spiegelbild zu einander verhalten, und dass gleich lange Schichten gleich starker Lösungen des rechts- und linksweinsauren Natrium-Ammoniums die Ebene des polarisirten Lichtes in entgegengesetzter Richtung bei gleich hoher Temperatur um gleich viel ablenken. 1860 äusserte sich Pasteur folgendermassen über die Ursache dieser Erscheinungen, über die Molecular-Asymmetrie: „Sind die Atome der Rechtssäure in der Form einer rechtsgedrehten Spirale gruppirt, oder stehen sie an den Ecken eines unregelmässigen Tetraëders, oder sind sie nach einer anderen asymmetrischen Anordnung vertheilt? Wir wissen es nicht. Aber zweifellos haben wir es mit einer asymmetrischen Anordnung zu thun, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können. Nicht weniger sicher ist es, dass sich die Atome der Linkssäure in entgegengesetzter Anordnung befinden." 1873 knüpfte J. Wislicenus an den Nachweis der Structurgleichheit von optisch inactiver Gährungsmilchsäure und optisch activer Fleischmilchsäure die Bemerkung: „Die Thatsachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Molecüle gleicher Structurformel durch verschiedene Lagerung der Atome im Raum zu erklären." Auf die Frage, wie man sich die räumliche Configuration der Molecüle der Kohlenstoffverbindungen vorzustellen habe, gaben fast gleichzeitig und unabhängig von einander van t'Hoff und Le Bel 1874 eine im Wesentlichen übereinstimmende Antwort (B. **26**, R. 36) durch Einführung der Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Diese Hypothese bildet die Grundlage der Raumchemie oder Stereochemie des Kohlenstoffs.

Die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom[1]) ist zunächst dazu bestimmt die optische Activität und die Isomerie der optisch activen Kohlenstoffverbindungen zu erklären.

Während die Atomverkettungstheorie von Vorstellungen über die räumliche Anordnung der miteinander zu einem Molecül ver-

[1]) Pasteur: Recherches sur la dissymétrie moléculaires des produits organiques naturels. Leçons de chimie professées en 1860. Paris 1861. Vgl. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften, Nr. 28: Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen, von Pasteur. Uebersetzt und herausgegeben von M. und A. Ladenburg. — J. H. van t'Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie, 1887. — K. Auwers: Die Entwicklung der Stereochemie. Heidelberg 1890. — A. Hantzsch: Grundriss der Stereochemie. Breslau 1893. — C. A. Bischoff: Handbuch der Stereochemie. 1893.

bundenen Atome absieht, weisen bei der Untersuchung einfacher Kohlenstoffverbindungen gemachte Erfahrungen darauf hin, dass bestimmte räumliche Lagerungsverhältnisse sich mit bekannten Thatsachen nicht vereinigen lassen. Nimmt man an, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms in einer Ebene und in aufeinander senkrechten Richtungen wirken, so lassen sich für die Abkömmlinge des Methans folgende Isomeriemöglichkeiten voraussehen:

keine Isomere von CH_3R^1 und $CH(R^1)_3$

zwei Isomere von $CH_2(R^1)_2$, $CH_2R^1R^2$, $CHR^2(R^1)_2$

drei Isomere von $CHR^1R^2R^3$.

Es sollte also z. B. das Methylenjodid in zwei isomeren Modificationen vorkommen können:

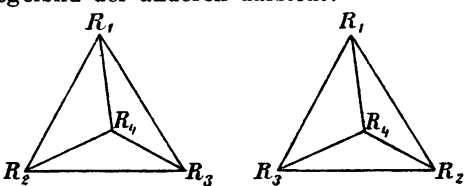
```
  H            H
  |            |
J_C_J   und  H_C_J
  |            |
  H            J
```

Allein von keinem einfachen Disubstitutionsproduct des Methans sind zwei Isomere aufgefunden worden, folglich ist es sehr unwahrscheinlich, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms in einer Ebene und in aufeinander senkrechten Richtungen wirken. Die Kekulé'schen Kohlenstoffatommodelle veranschaulichen das Kohlenstoffatom durch eine schwarze Kugel, die Vierwerthigkeit durch vier gleich lange, fest mit der Kugel verbundene Stifte (von Baeyer Axen genannt), die weder senkrecht aufeinander stehen noch in einer Ebene liegen, sondern so angeordnet sind, dass die durch ihre freien Endpunkte gelegten Ebenen ein reguläres Tetraëder umgrenzen. Von dem bekannten Kekulé'schen Kohlenstoffatommodell gehen gewissermassen van t'Hoffs Betrachtungen aus, deren Grundzüge im Nachfolgenden entwickelt werden sollen.

Unter der Annahme, dass die Affinitäten eines Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet sind, in dessen Mitte sich das Kohlenstoffatom befindet, sind in Uebereinstimmung mit der Erfahrung von $CH_2(R^1)_2$, $CH_2R^1R^2$, $CHR^2(R^1)_2$ keine Isomerien denkbar; dagegen lässt der Fall $CHR^1R^2R^3$ oder allgemeiner $CR^1R^2R^3R^4$ eine Isomerieerscheinung eigenartiger Natur voraussehen. Ein solches Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen einwerthigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, nennt van t'Hoff ein *asymmetrisches Kohlenstoffatom* und schlägt vor es durch ein cursives *C* zu bezeichnen, das man häufig noch mit einem Sternchen versieht.

Enthält eine Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom,

so ist sie in zwei isomeren Modificationen denkbar, von denen die eine das Spiegelbild der anderen darstellt:



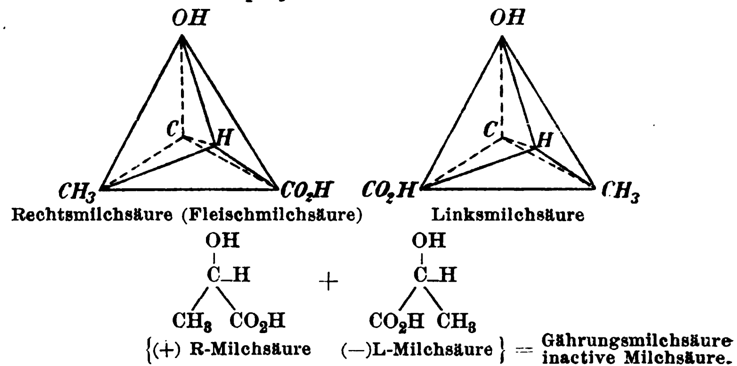
Ein Verständniss für diese räumlichen Lagerungsverhältnisse lässt sich weit bequemer mit Hilfe der Atommodelle Kekulé's, van t'Hoff's und anderer gewinnen, als durch die Projectionen dieser Modelle auf die Ebene des Papiers. van t'Hoff führte Tetraëdermodelle ein, deren Ecken verschieden gefärbt sind, um die verschiedenen Radicale zu versinnlichen. Gegenüber den Kekulé'schen Modellen haben die van t'Hoff'schen Modelle den Nachtheil, dass das Kohlenstoffatom selbst aus dem Modell verschwunden ist; man hat es sich im Innern des Tetraëders zu denken und in den Projectionen dieser Modelle (s. o.) sind die Radicale durch Striche miteinander verbunden, ohne dass diese Striche eine chemische Bindung veranschaulichen sollen.

In dem linken Tetraëder ist die Reihenfolge $R^1R^2R^3$ entgegengesetzt dem Lauf des Zeigers einer Uhr, in dem rechten Tetraëder im Sinne der Bewegung des Zeigers einer Uhr. Die beiden Figuren lassen sich durch Drehung ebensowenig in dieselbe Lage, also zur Deckung bringen, wie die linke und die rechte Hand, wie Bild und Spiegelbild.

Die Isomerie optisch activer Kohlenstoffverbindungen.

van t'Hoff und Le Bel sehen die Ursache der optischen Activität in dem Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Molecül jeder optischactiven Kohlenstoffverbindung. Es ist klar, dass zwei Molecüle, die sich nur von einander durch die verschiedene Reihenfolge derselben mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Atomgruppen unterscheiden, die also structurchemisch identisch sind, sich in ihren chemischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich sein müssen. Dagegen werden diejenigen physikalischen Eigenschaften, auf welche die entgegengesetzte Reihenfolge der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Atomgruppen einen Einfluss ausübt, wie die Fähigkeit die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, zwar dem Werthe nach gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt sein müssen. Durch die Vereinigung zweier structuridentischen Molecüle von gleichem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen entsteht ein Molecül einer optisch inactiven polymeren Verbindung.

Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Als Beispiel für eine Verbindung, die **e i n** asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, sei die α-Oxypropionsäure $CH_3-{}^*CHOH.CO_2H$ angeführt. Die α-Oxypropionsäure vermag in zwei optisch activen structuridentischen, aber physikalisch isomeren und in einer optisch inactiven structuridentischen polymeren Modification aufzutreten:



Rechtsmilchsäure (Fleischmilchsäure) Linksmilchsäure

Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten z. B. noch die folgenden Kohlenstoffverbindungen:

Leucin	$C_4H_9{}^*CHNH_2CO_2H$
Aepfelsäure	$CO_2H.CH_2.{}^*CHOHCO_2H$
Asparagin	$CONH_2.CH_2.{}^*CHNH_2.CO_2H$
Mandelsäure	$C_6H_5.{}^*CHOH.CO_2H$
Coniin	CH_2 ⟨ $CH_2-{}^*C.H(C_3H_7)$ / $CH_2—CH_2$ ⟩ NH

Von sämmtlichen aufgeführten Kohlenstoffverbindungen sind je zwei optisch active Modificationen und eine optisch inactive Modification bekannt.

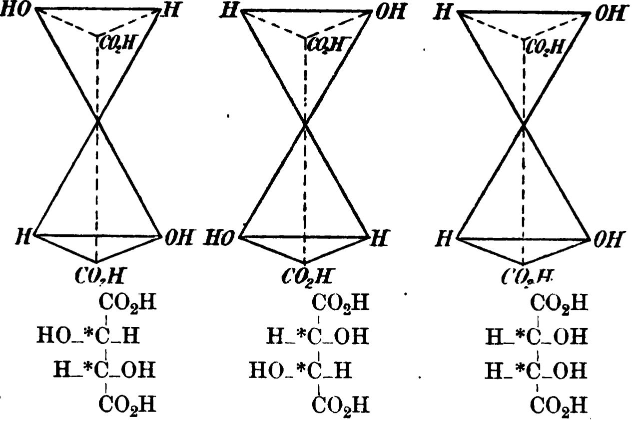
Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Sind **z w e i** asymmetrische Kohlenstoffatome im Molecül vorhanden, so gestalten sich die Verhältnisse noch verwickelter. Der einfachste Fall ist alsdann der, dass mit den **b e i d e n a s y m m e t r i s c h e n K o h l e n s t o f f a t o m e n d i e g l e i c h e n G r u p p e n v e r b u n d e n s i n d,** also die eine Hälfte des Molecüls structurchemisch genau so gebaut ist wie die andere Hälfte. Hierher gehören vor allem die vier isomeren D i o x y b e r n s t e i n s ä u r e n. Diese Gruppe der sog. W e i n s ä u r e n ist für die Entwicklung der Chemie der optisch activen Kohlenstoffverbindungen von der grössten Bedeutung geworden. In chemischer, optischer und krystallographischer Beziehung zuerst und am sorgfältigsten untersucht, dienten sie P a s t e u r zur Ausbil-

dung von Methoden die spaltbaren optisch inactiven Kohlenstoffverbindungen in ihre optisch activen Componenten zu zerlegen (S. 61). Erhöht wurde ihre Wichtigkeit noch dadurch, dass es gelang, sie in nächste genetische Beziehung zu der Fumar- und Maleïnsäure zu setzen; zwei isomeren Verbindungen, denen wir im nächsten Abschnitt begegnen werden (S. 41).

Enthält eine Kohlenstoffverbindung zwei asymmetrische, mit gleichen Gruppen verbundene Kohlenstoffatome, so kommt zu den drei isomeren Modificationen, die eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, wie die α-Oxypropionsäure, zu bilden vermag, eine vierte Möglichkeit. Zeigen nämlich die mit dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen — von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus betrachtet — die entgegengesetzte Reihenfolge wie die mit dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, so entsteht eine durch intramolecularen Ausgleich inactive Verbindung: die von dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Wirkung auf das polarisirte Licht wird aufgehoben durch eine gleichgrosse, aber entgegengesetzt gerichtete Wirkung, die das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom ausübt.

Für das Auftreten von vier isomeren symmetrischen Dioxybernsteinsäuren gibt die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom die erste und zur Zeit einzige befriedigende Erklärung.

Die vier symmetrischen Dioxybernsteinsäuren können demnach durch die folgenden Formeln dargestellt werden:



1) Rechtsweinsäure 2) Linksweinsäure 3) inact. od. Mesoweinsäure.
Rechtsweinsäure + Linksweinsäure = 4) Traubensäure.

Die Isomeriemöglichkeiten von Kohlenstoffverbindungen mit mehr als zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, wie sie sich unter den mehrsäurigen Alkoholen, den diesen entsprechenden Aldehyd- und Ketonalkoholen — den einfachsten Zuckerarten — und deren Oxydationsproducten finden, sollen später bei den betreffenden Körpergruppen erörtert werden.

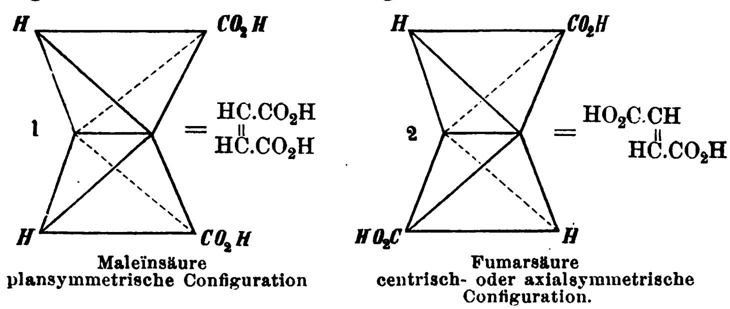
Geometrische Isomerie, Stereoisomerie bei Aethylenderivaten *(Alloisomerie).* Zwei einfach miteinander gebundene Kohlenstoffatome, deren nicht zur gegenseitigen Bindung verbrauchte Valenzen andere Atome oder Atomgruppen festhalten, hat man sich um ihre Verbindungsaxe unabhängig von einander drehbar vorzustellen. Nach der Annahme von J. Wislicenus üben indessen die mit den zwei Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen wechselseitig einen „richtenden" Einfluss aufeinander aus bis durch Drehung um die gemeinsame Axe das ganze System in die *„begünstigte Configuration"* oder die *„bevorzugte Lagerung"* übergegangen ist. Aus diesen Annahmen folgt, dass bei Aethanderivaten ohne asymmetrische Kohlenstoffatome structuridentische Isomere nicht auftreten können. Bedient man sich zur Veranschaulichung zweier durch einfache Kohlenstoffbindung vereinigter Systeme der van t'Hoff'schen Tetraëdermodelle, so berühren sich bei einfacher Kohlenstoffbindung die beiden um eine gemeinsame Axe unabhängig von einander drehbaren Systeme in je einer Tetraëderecke (siehe oben die Projectionsformeln der Weinsäuren).

Anders ist es bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Durch die doppelte Bindung wird nach van t'Hoff die freie Drehbarkeit der beiden Systeme gehemmt, und es sind Raumisomerien möglich. Die Herstellung der doppelten Kohlenstoffbindung veranschaulichen die Tetraëdermodelle so, dass sich zwei Tetraëder mit je zwei Ecken, also je einer Kante zusammenlagern. Die häufig genug sehr ansehnlichen Unterschiede im chemischen Verhalten der hierher gerechneten Isomerien werden durch die grössere oder kleinere räumliche Entfernung der das chemische Verhalten bedingenden Atomgruppen erklärt.

Verbindungen von den allgemeinen Formeln abC=Cab oder abC=Cac sind in zwei isomeren Modificationen denkbar, entweder sind die gleichnamigen Gruppen nach derselben Seite — nach J. Wislicenus *„plansymmetrische Configuration"* — oder sie sind nach entgegengesetzten Seiten gerichtet — nach J. Wislicenus *centrisch-* oder *axialsymmetrische Configuration.* Baeyer schlägt für diese Form der Asymmetrie den Ausdruck *„relative Asymmetrie"* vor

im Gegensatz zu der Form der Asymmetrie, welche die Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zeigen, die er *„absolute Asymmetrie“* nennt.

Den wichtigsten hierher gerechneten Isomeriefall zeigt die structursymmetrische Aethylendicarbonsäure, von der zwei isomere Modificationen: die *Fumarsäure* und die *Maleïnsäure* bekannt und sorgfältig untersucht sind. Der Maleïnsäure, die leicht ein Anhydrid bildet, schreibt man deshalb die plansymmetrische Configuration, der Fumarsäure, die kein ihr entsprechendes Anhydrid zu bilden vermag, die centrisch- oder axialsymmetrische Configuration zu, in der die Carboxylgruppen so weit als möglich von einander entfernt sind. In Projectionsformeln und in Structurformeln, denen man alsdann eine räumliche Bedeutung unterlegt, drückt man die Configuration der beiden Säuren folgendermassen aus:



Maleïnsäure
plansymmetrische Configuration

Fumarsäure
centrisch- oder axialsymmetrische Configuration.

In dieselbe Klasse von Isomerieerscheinungen rechnet man die Isomerie der Mesaconsäure und Citraconsäure $(CH_3)(CO_2H)C{=}CH(CO_2H)$, von denen die erstere der Fumarsäure, die letztere der Maleïnsäure entspricht. Ferner:

die Crotonsäure und dieIsocrotonsäure	$CH_3CH{:}CHCO_2H$
die Angelicasäure und die Tiglinsäure	$CH_3.CH{:}C(CH_3)CO_2H$
die Oelsäure und die Elaïdinsäure .	$C_{15}H_{31}CH{:}CHCO_2H$
die Erucasäure und die Brassidinsäure	$C_8H_{17}CH{:}CH.C_{11}H_{22}.CO_2H$
die beiden α-Chlorcrotonsäuren . . .	$CH_3.CH{:}CCl.CO_2H$
die beiden β-Chlorcrotonsäuren . . .	$CH_3.CCl{:}CH.CO_2H$
die beiden Tolandichloride	$C_6H_5CCl{:}CClC_6H_5$
die beiden Tolandibromide	$C_6H_5CBr{:}CBrC_6H_5$
die beiden o-Dinitrostilbene	$NO_2[2]C_6H_4[1]CH{:}CH[1]C_6H_4[2]NO_2$
die Zimmtsäure und die Allozimmtsäure	$C_6H_5.CH{:}CHCO_2H$
die beiden α-Bromzimmtsäuren . . .	$C_6H_5.CH{:}CBrCO_2H$
die beiden β-Bromzimmtsäuren . . .	$C_6H_5.CBr{:}CHCO_2H$
die beiden Cumarsäuren	$HO[2]C_6H_4[1]CH{:}CH.CO_2H$ u. a. m.

Für diese Klasse von Isomerieerscheinungen hat Michael, ohne damit eine Annahme über die Ursache derselben zu verbin-

den, den Namen Alloisomerie in Vorschlag gebracht. Die durch Hitze in eine beständigere Modification übergehende isomere Verbindung bezeichnet Michael so, dass er „Allo" dem Namen der beständigeren Verbindung zusetzt: Fumarsäure ist Allomaleïnsäure (B. 19, 1384).

Die Fumar- und Maleïnsäuren wurden an die Spitze dieser Klasse von Isomerieerscheinungen gestellt, nicht nur weil sie am eingehendsten untersucht sind, sondern vor allem weil zu diesen Säuren die beiden optisch inactiven Dioxyweinsäuren in innigen genetischen Beziehungen stehen, worauf oben bereits hingewiesen wurde (S. 39). Kekulé und Anschütz zeigten, dass durch Oxydation mit Kaliumpermanganat

die Fumarsäure in Traubensäure
die Maleïnsäure in Mesoweinsäure

umgewandelt werden kann. Diese Umwandlungsreactionen stehen mit der van t'Hoff-Le Bel'schen Auffassung der vier Säuren in der besten Uebereinstimmung, man hätte sie auf Grund derselben voraussagen können. Eingehender müssen diese Verhältnisse bei der Besprechung der vier Säuren dargelegt werden. Bei der Maleïnsäure und den alkylsubstituirten Maleïnsäuren wird ferner erörtert werden müssen, ob nicht vielleicht — bedingt durch die Configuration — der Maleïnsäure und ihren Homologen eine von der der Fumarsäure abweichende Structur zuzuschreiben ist. Ebenso liegen die Verhältnisse bei den Cumarsäuren (s. diese).

In naher Beziehung zu der Stereoisomerie der Aethylenderivate steht nach Baeyer die Isomerie gesättigter iso- oder carbocyclischer Verbindungen, wie bei den Hexahydroterephtalsäuren erörtert werden wird. Die einfache ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome hat in stereochemischer Hinsicht nach Baeyer dieselbe Bedeutung wie in offenen Ketten die doppelte Bindung. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint die Stereoisomerie bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung nur als ein Specialfall der Isomerie bei einfacher ringförmiger Bindung. Baumann dehnte diese Auffassung auf gesättigte heterocyclische Verbindungen, auf die polymeren Thioaldehyde aus (s. diese). Baeyer schlug vor für alle geometrisch isomeren Körper ein gemeinschaftliches Zeichen einzuführen und zwar das grosse griechische Gamma Γ. „Durch einen beigefügten Index kann man dann sehr leicht die Art der Isomerie ausdrücken. Bei Verbindungen, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, empfiehlt es sich, die Zeichen + — anzuwenden; so sind Ausdrücke wie:

$$\left.\begin{array}{r}\text{Rechts-Weinsäure} = \Gamma + + \\ \text{Links-Weinsäure} = \Gamma - - \\ \text{Mesoweinsäure} = \Gamma + - \end{array}\right\} \text{Weinsäure}$$

ohne weiteres verständlich." Für relative Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen und gesättigten Ringen schlägt Baeyer die Bezeichnung

„cis" und „trans" vor: Maleïnsäure = $\Gamma^{cis, cis}$ oder abgekürzt Γ^{cis} Aethylendicarbonsäure, Fumarsäure = $\Gamma^{cis, trans}$ Aethylendicarbonsäure.

Auf die räumliche Lagerung der Atome hat man die besonders leichte Entstehung iso- oder carbocyclischer und heterocyclischer Verbindungen zurückgeführt, wenn sich fünf oder sechs Atome an der Ringschliessung betheiligen können. Derartige stereochemische Betrachtungen werden in der Einleitung zu den iso- oder carbocyclischen Verbindungen, sowie in der Einleitung zu den heterocyclischen Verbindungen berücksichtigt, ferner bei der Besprechung der cyclischen Carbonsäureester oder Lactone, der cyclischen Säureamide oder Lactame, der Anhydride der zweibasischen Säuren u. s. w.

Hypothesen über mehrfache Kohlenstoffbindung.

Bei der Bedeutung der mehrfachen Kohlenstoffbindung für die stereochemischen Betrachtungen hat es an Versuchen sich von dem Wesen der mehrfachen Kohlenstoffbindung eine Vorstellung zu verschaffen, nicht gefehlt. Alle dahin zielenden Versuche zeigen, wie schwer sich Aeusserungen einer uns noch so geheimnissvollen Kraft, wie es die chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität ist, auf mechanischer Grundlage bis jetzt verstehen lassen. So berechtigt und nothwendig sich daher bei dem jetzigen Stand der Wissenschaft die Einführung von Hypothesen über die Mechanik der mehrfachen Bindung erweist, so widersprechen sich doch die bis jetzt geäusserten Ansichten in wesentlichen Punkten, ohne dass eine derselben sich allgemeiner Geltung zu verschaffen vermochte, vgl. Baeyer, B. **18**, 2277, **23**, 1274; Wunderlich, Configuration organischer Molecüle, Leipzig (1886), Lossen, B. **20**, 3306; Wislicenus, B. **21**, 581; V. Meyer, B. **21**, 265 Anm., **23**, 581, 618; V. Meyer und Riecke, B. **21**, 946; Auwers, Entwicklung der Stereochemie (Heidelberg 1890), S. 22—35; Naumann, B. **23**, 477; Brühl, A. **211**, 162, 371; Deslisle, A. **269**, 97; Skraup, Wien. Monatsh. **12**, 146.

Stereochemie des Stickstoffs. Isomerieerscheinungen stickstoffhaltiger Verbindungen von gleicher chemischer Structur, bei denen keine der in dem vorhergehenden Abschnitt entwickelten, auf Kohlenstoffbindung zurückführbare Erscheinungen die Ursache sein konnten, veranlassten die Uebertragung der stereochemischen Betrachtungen auf den Stickstoff. Der *absoluten Kohlenstoffasymmetrie* entspricht das Auftreten von *absoluter Stickstoffasymmetrie,* wie es nach Le Bel's Ansicht bei der von ihm durch Pilzvegetation erhaltenen unbeständigen, optisch activen Modification des Methyl-aethyl-propyl-isobutyl-Ammoniumchlorid (C. r. **112**, 724), nach Ladenburg's Ansicht bei Isoconiin (Monatsberichte d. Berl. Acad. 1892) stattfindet.

Der relativen Asymmetrie, wie sie doppelt gebundene Kohlenstoff-

atome zu verursachen vermögen, entsprechen nach Hantzsch und Werner die Isomerieerscheinungen der Oxime und nach Werner Isomerieerscheinungen bei Hydroxamsäuren.

Intramoleculare Atomverschiebungen.

Zahlreiche Erfahrungen haben gezeigt, dass gewisse Bindungsverhältnisse, welche die Valenztheorie als möglich erscheinen lässt, in der That nicht oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen einzutreten vermögen. Bei Reactionen, nach denen z. B. zwei oder drei Hydroxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sein sollten, tritt fast stets eine Abspaltung von Wasser ein, und Sauerstoff bindet sich doppelt an Kohlenstoff, z. B.:

$$CH_3C\begin{cases}Cl\\Cl\\H\end{cases} \rightarrow \left(CH_3C\begin{cases}O{-}H\\O{-}H\\H\end{cases}\right) \xrightarrow{-H_2O} CH_3C\begin{cases}O\\H\end{cases}$$

$$H.C\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} \rightarrow \left(HC\begin{cases}O{-}H\\O{-}H\\O{-}H\end{cases}\right) \xrightarrow{-H_2O} HC\begin{cases}O\\O{-}H\end{cases}$$

Dagegen sind die von diesen unbeständigen „Alkoholen“ sich ableitenden Aether beständig:

$$CH_3.C\begin{cases}O{-}C_2H_5\\O{-}C_2H_5\\H\end{cases} \quad \text{und} \quad HC\begin{cases}O{-}C_2H_5\\O{-}C_2H_5\\O{-}C_2H_5\end{cases}$$

In anderen Fällen findet eine freiwillige Abspaltung von Halogenwasserstoff, Wasser oder Ammoniak statt, und es bildet sich eine ungesättigte Verbindung, oder ein Anhydrid einer zweibasischen Säure, oder ein cyclischer Ester (ein *Lacton*), oder ein cyclisches Amid (ein *Lactam*). Bei den genannten Reactionen bilden sich stets aus einem Molecül, in dem Atomgruppen in labilen Bindungsverhältnissen vorkommen, zwei Molecüle: neben dem einer organischen eines einer einfachen anorganischen Verbindung. Allein dieser Verlauf ist keineswegs der einzig mögliche, sondern sehr häufig verwandeln sich, wie man sich auszudrücken pflegt, durch *intramoleculare Atomverschiebung* labile Atomgruppirungen im Momente der Entstehung in stabile Atomgruppirungen, ohne dass dabei die Moleculargrösse sich ändert. Besonders häufig wandert ein Wasserstoffatom, aber auch andere Gruppen: *Alkyl-* und *Phenyl*gruppen. Die Zahl dieser Erscheinungen ist bereits eine ausserordentlich grosse. Hier mögen nur einige Beispiele angeführt sein. Eine freie Hydroxylgruppe an einem doppelt mit seinem Nachbarkohlenstoffatom verbundenen Kohlenstoffatom lagert sich meist um. Unter intramolecularer Atomverschiebung wandert der Hydroxylwasserstoff zum Nachbarkohlenstoffatom und der Hydroxylsauerstoff bindet sich doppelt mit Kohlenstoff. (Erlenmeyer'sche Regel, B. **13**, 309; **25**, 1781.)

$$\begin{array}{c} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} \rightarrow \left(\begin{array}{c} CH.OH \\ \| \\ CH_2 \end{array}\right) \rightarrow \begin{array}{c} CHO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Vinylalkohol — Aldehyd

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C.OH \\ \| \\ CH_2 \end{array}\right) \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Aceton

Dagegen sind die von dem Vinylalkohol (s. d.) sich ableitenden Aether beständig: $CH_2{=}CHO.C_2H_5$ ist bekannt.

Man kann sich auch vorstellen, dass eine derartige Umlagerung dadurch zu Stande kommt, dass sich zwei labile, gleichartige Molecüle miteinander umsetzen und so zwei gleichartige, stabile entstehen:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 = CH.OH & & CH_3.CHO \\ \nearrow \quad \swarrow & = & \\ HO.CH = CH_2 & & OCH.CH_3 \end{array}$$

Bei mancher der Reactionen ist eine Temperaturerhöhung nothwendig, damit sie eintreten. Beide Verbindungen sind existenzfähig. Ungesättigte Säuren gehen in Lactone über. Die intramoleculare Atomverschiebung erfolgt zu Gunsten der Bildung eines beständigen Ringes:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C \\ \quad \| \\ \quad CH\text{—}CH_2.CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} (CH_3)_2C \text{———} O \\ \quad | \qquad\qquad | \\ \quad CH_2\text{—}CH_2\text{—}CO \end{array}$$

Isocaprolacton

Bei anderen ungesättigten Verbindungen sehen wir, dass die unsymmetrische sich in eine symmetrischer gebaute umwandelt unter Verschiebung der doppelten Kohlenstoffbindung:

$$CH_2{:}CH.CH_2J \xrightarrow{KCN} CH_2.CH{:}CH_2.CN \rightarrow CH_3.CH{:}CH.CN \rightarrow CH_3.CH{:}CH.CO_2H$$

Allyljodid — Nitril der Crotonsäure — Crotonsäure

$$\begin{array}{l} CH_2{=}C - CO \\ \quad | \qquad \rangle O \\ \quad CH_2.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.C - CO \\ \quad \| \qquad \rangle O \\ \quad CH\text{—}CO \end{array}$$

Itaconsäureanhydrid — Citraconsäureanhydrid

Durch Erhitzen verwandeln sich die Ester der Rhodanwasserstoffsäure in die isomeren Senföle, Schwefel bindet sich doppelt an Kohlenstoff, das vorher mit Schwefel verbundene Alkoholradical wandert an den Stickstoff:

$$C_3H_5\text{—}S\text{—}C{\equiv}N \longrightarrow S{=}C{=}N.C_3H_5$$

Allylrhodanat — Allylsenföl

Andere intramoleculare Atomverschiebungen finden nur statt unter dem Einfluss einer energischen Säure oder einer starken Base. Indifferente Körper gehen in basische beziehungsweise saure Verbindungen über:

$$\begin{array}{l} NH_C_6H_5 \\ | \\ NH_C_6H_5 \end{array} \xrightarrow[\text{oder } SO_4H_2]{HCl} \begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{array}$$

Hydrazobenzol (indifferent) Benzidin (zweisäurige Base)

$$\begin{array}{l} CO_C_6H_5 \\ | \\ CO_C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{KOH} \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \rangle C(OH)CO_2K$$

Benzil (indifferent) Benzilsäure.

Pseudoformen, Pseudomerie (Tautomerie, Desmotropie, Merotropie). Meist waren es bei diesen intramolecularen Atomverschiebungen Wasserstoffatome, die wanderten, aber auch Alkoholradicale (siehe Senföle) und Phenylgruppen (siehe Benzilsäure) sind dazu im Stande. Allmählich lernte man auf diese Weise zahlreiche Atomgruppirungen als labile, andere als stabile kennen. Allein bei einer ganzen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen hat sich herausgestellt, dass sie scheinbar im Sinne zweier verschiedener Reactionsformeln reagiren. Oder anders ausgedrückt, da unsere Constitutionsformeln aus dem chemischen Verhalten abgeleitet werden: es gibt Verbindungen, denen man zwei oder unter Umständen noch mehr Constitutionsformeln beilegen müsste. Baeyer (B. **16**, 2188) erklärt diese Erscheinung so, dass sich die beständigen Verbindungen unter dem Einfluss von Wärme oder Reagentien in labile Modificationen umwandeln. „Diese Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, in freiem Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben Stabilität hervorruft“ (vgl. auch A. W. Hofmann, B. **19**, 2084). Hierher gehören:

I		II		
$C{\equiv N \atop -OH}$	oder	$C{=NH \atop =O}$	$C{\equiv N \atop -O.R}$ bekannt	$C{=NR \atop =O}$ bekannt
Cyansäure				
$C{\equiv N \atop -SH}$	oder	$C{=NH \atop =S}$	$C{\equiv N \atop -S_R}$ bekannt	$C{=NR \atop =S}$ bekannt (Senföle)
Rhodanwasserstoffsäure		Isothiocyansäure		
$C{\equiv N \atop -NH_2}$	oder	$C{=NH \atop =NH}$		
Cyanamid		Carbodiimid		

$$\begin{array}{l} _CH \\ \| \\ _C.OH \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} _CH_2 \\ | \\ _CO \end{array} \text{ z. B. } \begin{array}{l} CHCO_2C_2H_5 \\ \| \\ C.(OH).CH_3 \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO.CH_3 \end{array}$$

Hydroxylform Ketoform Acetessigester

$$\begin{array}{l} _N \\ \| \\ _COH \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} _NH \\ | \\ _CO \end{array} \text{ z. B. } C_6H_4{\overset{\diagup N}{\diagdown COC.OH}} \text{ oder } C_6H_4{\overset{\diagup NH}{\diagdown COCO}}$$

Lactimform Lactamform Isatin u. a. m.

Baeyer schlägt vor, die labilen Modificationen durch das Wort „*pseudo*“ zu kennzeichnen. In diesem Lehrbuch wird für die Folge die Erscheinung, dass ein und dieselbe Kohlenstoffverbindung im Sinne verschiedener Structurformeln reagirt, „Pseudomerie“ und die labile Form einer Verbindung die „Pseudoform“ genannt werden.

H. Goldschmidt ist der Ansicht, dass der scheinbare Widerspruch gegen die Structurtheorie, den derartige Reactionen bieten, wohl hauptsächlich in der unrichtigen Formulirung unserer Reactionsgleichungen zu suchen sei. Er stellt den Satz auf, dass bei Reactionen pseudomerer Verbindungen, die sich unter dem Einfluss von Electrolyten vollziehen, die Atomverschiebungen durch die freien Jonen veranlasst werden. Zur Entscheidung von Fragen der Pseudomerie eignen sich daher nur solche Reactionen, bei denen eine electrolytische Dissociation ausgeschlossen ist (B. **23**, 253).

Dagegen nimmt Laar (nach dem Vorgange von Butlerow, A. **189**, 77, van t'Hoff, Ansichten über die organische Chemie **2**, 263 und Zincke, B. **17**, 3030) an, dass derartige Verbindungen aus einem Gemisch der Structurisomeren bestehen, indem ein leicht bewegliches Wasserstoffatom zwischen zwei Gleichgewichtslagen oscillirt und dadurch der ganze Complex beweglich ist. Er bezeichnet die Erscheinung als Tautomerie (Gleichdeutigkeit). Abgesehen von der Unsicherheit, die durch die Annahme dieser Ansicht in die Klassification der Kohlenstoffverbindungen hereingetragen würde, unterscheiden sich Kohlenstoffverbindungen, die von Laar als Gemische structurisomerer Körper aufgefasst werden, in ihren physikalischen Eigenschaften nicht von Kohlenstoffverbindungen, die für eine doppelsinnige Auffassung ihrer Structur keinen Raum bieten. Durch die Annahme der Tautomerie in der von Laar diesem Ausdruck untergelegten Bedeutung wird die experimentelle Lösung der Frage nach den Existenzbedingungen der Pseudoformen gegenstandslos. Wenn auch der Natur der Sache nach es immer zu den besonders schwierigen Aufgaben gerechnet wird, leicht veränderliche Zwischenproducte von Reactionen festzuhalten, so ist dies doch in einer Reihe von Fällen gelungen. Besonders in einer Zeit, in der die Chemie durch Raoul Pictet's von so reichem Erfolge begleiteten Bemühungen über ausserordentlich niedere Temperaturgrade verfügt, verdienen die Versuche zur Ermittelung der Existenzbedingungen labiler Modificationen von neuem aufgenommen zu werden.

Nahe verwandt mit dem Begriff der Pseudomerie ist der Begriff der Desmotropie, abgeleitet von *δεσμός* Band, Bindung und *τρέπειν* verändern. (P. Jacobson, B. **20**, 1732 Anm., **21**, 2628 Anm.; Hantzsch, B. **20**, 2802, **21**, 1754; Förster, B. **21**, 1857.) Michael schlägt den Namen Merotropie vor (J. pr. Ch. [2] **45**, 581 Anm., **46**, 208).

Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen.

Durch die stetig wachsende Anzahl neuentdeckter Kohlenstoffverbindungen ist das dringende Bedürfniss nach festen Grundsätzen für ihre Bezeichnung hervorgerufen worden. Das Fehlen solcher allgemein und womöglich international befolgter Regeln hat zu einer Verwirrung in der Nomenclatur geführt, die an das Gedächtniss kaum erfüllbare Anforderungen stellt.

Den aus Pflanzen und Thieren herstammenden Kohlenstoffverbin-

dungen gab man Namen, die ihr Herkommen und oft auch zugleich ihre hervorstechendste chemische Eigenschaft bezeichnen: Harnstoff, Harnsäure, Weinstein, Weinsäure, Ameisen-, Oxal-, Aepfel-, Citronen-, Salicylsäure u. s. w. Bei einer grossen Anzahl von Körperklassen, wie Basen, Glycosiden, Bitterstoffen, Fetten u. s. w. liess man den Namen auf „in" endigen: Coniin, Nicotin, Guanidin, Kreatin, Betaïn, Salicin, Amygdalin, Glycerin, Stearin u. s. w. und auch sonst suchte man durch Endungen: al, ol, an, en, yl, ylen, yliden u. a. m. die Aehnlichkeit der Verbindungen auszudrücken, jedoch ohne dabei einheitlich zu verfahren.

Je genauer aber die Constitution der Verbindungen erforscht war, desto mehr trat das Bestreben hervor, die Bindungsweise der Atome im Namen auszudrücken, besonders wenn es sich um isomere Verbindungen handelte. Die Art und Weise, wie dies geschah, blieb aber dem Gutdünken des Einzelnen überlassen, und so kam es, dass für eine einzige Verbindung sehr oft verschiedene, im Grunde einander gleichwerthige Bezeichnungen eingeführt wurden.

1892 vereinigte sich daher eine aus Chemikern fast aller Culturstaaten zusammengesetzte Commission in Genf, um eine Bezeichnungsweise zu verabreden, die es gestattet, die Constitution einer Kohlenstoffverbindung in eindeutiger und klarer Weise auszudrücken. Diese neuen, so zu sagen *„amtlichen"* oder *„officiellen"* Namen nach den Genfer Beschlüssen sind bei einer Reihe wichtiger Verbindungen berücksichtigt und durch eckige Klammern gekennzeichnet z. B. [Aethen] für Aethylen, [Aethin] für Acetylen u. a. m. Hierdurch sollen jedoch keineswegs die historisch berechtigten und wichtige Beziehungen ausdrückenden, seither gebräuchlichen Namen für die einfachen Verbindungen verdrängt werden; also auch fernerhin wird man z. B. für Aethan die Bezeichnungen Aethylwasserstoff, Dimethyl oder Methylmethan gebrauchen, je nach den Beziehungen, die man gerade besonders hervorzuheben beabsichtigt.

Die neue Nomenclatur geht von den Namen für die Kohlenwasserstoffe aus. Der Name des Kohlenwasserstoffs dient als Wurzel für die Namen der Substanzen, die die Kohlenstoffatome in gleichartiger Weise untereinander gebunden enthalten. Die verschiedenen Körperklassen werden durch Anhängung von Endsilben an die Namen der Kohlenwasserstoffe von einander unterschieden. Die Namen der Alkohole enden auf „ol", die der Aldehyde auf „al", die der Ketone auf „on", die der Säuren auf „säure" u. s. w., z. B. [Aethanol] = Aethylalkohol, [Aethanal] = Aethylaldehyd, [Propanon] = Aceton, [Propanal] = Propionaldehyd, [Aethansäure] = Essigsäure. Diese Andeutungen mögen genügen. Eine eingehendere Berücksichtigung werden die wichtigsten Vorschläge bei den betreffenden Körperklassen finden. Allein jetzt schon stösst dieses Nomenclaturprincip auf Schwierigkeiten, wenn es sich um die Bezeichnung von Verbindungen mit gemischtem Charakter handelt, z. B. um eine Verbindung: $COH\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CO\text{-}CO_2H$, das wäre Pentanolalonsäure. Die Anhäufung von Endsilben, von denen jede ihre eigene Bedeutung hat, „conduit rapidement à des termes bizarres, d'une complication facheuse et d'une prononciation difficile" (Amé Pictet).

F. Tiemann, Ueber die Beschlüsse des internationalen in Genf vom 19. bis 22. April 1892 versammelten Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur: B. **26**, 1595.

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoff-Verbindungen.

Im Allgemeinen ist vorauszusehen, dass die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen, ebenso wie die chemischen, durch die Zusammensetzung und die Constitution derselben bedingt sein müssen. Ein solcher gesetzmässiger Zusammenhang ist jedoch bis jetzt nur für wenige Eigenschaften näher festgestellt worden. Vorzugsweise zur äusseren Charakterisirung der Kohlenstoffverbindungen dienen:

1. *Krystallform.*
2. *Specifisches Gewicht, Dichte.*
3. *Schmelzpunkt.*
4. *Siedepunkt.*
5. *Löslichkeit.*

Für die Erforschung der Constitution sind von Bedeutung:

6. *Optische Eigenschaften.*
7. *Electrisches Leitvermögen.*

1. Die Krystallform der Kohlenstoffverbindungen.

Die Krystallform einer Kohlenstoffverbindung ist eines ihrer wichtigsten Merkmale, wodurch sie mit grosser Schärfe wiedererkannt und von anderen unterschieden werden kann. Die Herstellung der Kohlenstoffverbindungen in messbaren Krystallen und die Bestimmung ihrer Form ist also für die organische Chemie von besonderer Bedeutung. Die Krystallformen isomerer Körper sind stets verschieden. Manche Kohlenstoffverbindungen sind zwar im Stande zwei oder mehrere Krystallformen anzunehmen — *Dimorphie, Polymorphie* — aber dann ist jede derselben in bestimmter Weise durch besondere Bildungs- und Existenzbedingungen ausgezeichnet.

Wenn eine Verbindung aus dem nämlichen Lösungsmittel in verschiedenen Formen krystallisirt, so kann sich doch innerhalb bestimmter Temperaturzonen von selbst immer nur die eine davon abscheiden. Die Grenze zwischen diesen Zonen, die sog. *Umwandlungstemperatur*, ist theoretisch gegeben durch den Schnittpunkt der Löslichkeitscurven, welche den beiden Krystallformen zukommen. Ober- oder unterhalb dieser Temperatur kann sich demnach unter normalen Verhältnissen immer nur die eine oder die andere Form bilden. Aus einer übersättigten und zwar in Bezug auf beide Formen übersättigten Lösung kann man künstlich durch Hineinbringen der einen oder anderen Form, jede der beiden Krystallarten und selbst beide nebeneinander erhalten, indessen nur so lange, als die Uebersättigung noch nicht aufgehoben ist. Alsdann wird allmählich eine der beiden Formen aufgelöst und nur diejenige bleibt bestehen, welche bei der betreffenden Temperatur die beständigere ist.

Die Umwandlungstemperatur ist für jedes Lösungsmittel verschieden und durch Verunreinigung der Substanzen tritt dementsprechend, je nach dem Grade, eine mehr oder minder grosse Verschiebung derselben ein. Was die Beständigkeit der dimorphen Modificationen ein und derselben Substanz betrifft, so ist diese natürlich abhängig von der Temperatur, und diejenige Form gilt als die *unbeständigere*, *labile*, welche sich von selbst unter Wärmeabgabe in die andere, die ***beständigere*** oder ***stabile*** umwandelt. Die Ursache dieser Unterschiede ist darin zu suchen, dass die chemisch in jeder Beziehung identischen Molecüle nach verschiedenen Gesetzen orientirt, oder zu Molecularaggregaten von verschiedener Grösse vereinigt sind. Solche Modificationen sind ***molecularisomer***, und die Erscheinung nennt man *Molecularisomerie (physikalische Isomerie*, Zincke, A. **182**, 244). (O. Lehmann, Z. f. Kryst. **1**, **43**, 97, 453).

Die Krystallform steht jedenfalls in gesetzmässiger Beziehung zur Constitution der Kohlenstoffverbindungen. Zur Zeit wissen wir freilich von diesen Beziehungen noch sehr wenig. Dass aber die geringsten Verschiedenheiten der chemischen Constitution zum Ausdruck gelangen, dafür liefern die optisch activen Kohlenstoffverbindungen den Beweis. Bisher kennen wir noch keine Ausnahme von dem Gesetz, nach welchem alle optisch activen Substanzen hemiëdrische Formen besitzen und nach welchem die beiden optisch activen Modificationen einer Kohlenstoffverbindung (S. 37), obschon sie dieselben geometrischen Constanten zeigen, sich durch eigenthümliche linke und rechte Formen (enantiomorphe Formen) unterscheiden. Sie können durch Drehung nicht zur Deckung gebracht werden. Die Verschiedenheit zweier optisch activen Modificationen von gleicher Bindungsweise der Atome beruht nach der Hypothese vom ***asymmetrischen Kohlenstoffatom*** (S. 35) nur auf der verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome innerhalb eines Molecüls. Daraus folgt, dass diese Verschiedenheit der Anordnung auch in der Krystallform zum Ausdruck gelangt.

Schon Laurent, Nicklès, de la Provostaye, Pasteur, Hjortdahl (s. F. N. Hdw. **3**, 855) beschäftigten sich mit der Ermittelung des Einflusses, den die chemischen Beziehungen organischer Verbindungen auf die geometrischen Eigenschaften der Krystalle der betreffenden Körper ausüben. In den Vordergrund krystallographischer Forschung trat jedoch diese Aufgabe erst, als P. Groth den Begriff der Morphotropie in die Wissenschaft einführte (Pogg. A. **141**, 31). Er nannte Morphotropie die Erscheinung der gesetzmässigen Aenderung einer Krystallform durch den Wasserstoff substituirenden Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe. Auf derartige morphotrope Beziehungen wurde von Groth und nach ihm von Hintze, Bodewig, Arzruni u. a. gerade bei aromatischen Verbindungen besonders häufig hingewiesen (vgl. Physikal.Chemie der Krystalle von Andreas Arzruni. 1893).

Die Erkenntniss des Zusammenhangs der chemischen Constitution und der Krystallform wird dadurch erschwert, dass man eine sichere Bestimmung der Grösse des ***Krystallmolecüls*** oder ***Krystallelementes*** noch nicht ausführen kann, wozu vielleicht in Zukunft van t'Hoff's Theorie der festen Lösungen die Möglichkeit bietet. Sobald man die Grösse des Krystallmolecüls kennt, darf man erwarten, dass sich in die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution ein besserer Einblick gewinnen lässt, als es seither möglich war.

2. Specifisches Gewicht oder Dichte.

Unter specifischen Gewichten versteht man das Verhältniss der absoluten Gewichte gleichgrosser Volume der Körper, wobei man als Vergleichungseinheiten für die festen und flüssigen Körper das Wasser, für die gasförmigen Körper aber Luft oder Wasserstoff angenommen hat (S. 13).

Dichte gasförmiger Körper. Für die gasförmigen Körper gestaltet sich, wie wir gesehen haben, das Verhältniss der specifischen Gewichte (der Gasdichten) zu der chemischen Zusammensetzung sehr einfach. Da nach dem Gesetz von Avogadro in gleichgrossen Volumen bei Gleichheit von Temperatur und Druck gleich viel Molecüle enthalten sind, so stehen die Gasdichten in demselben Verhältniss wie die Moleculargewichte, sie sind auf Wasserstoff als Einheit bezogen, halb so gross wie die Moleculargewichte. Das **specifische Volum,** d. h. der Quotient aus dem Moleculargewichte und dem specifischen Gewicht, ist daher für alle Gase bei Gleichheit von Temperatur und Druck eine constante Grösse.

Dichte flüssiger und fester Kohlenstoffverbindungen. Im festen und flüssigen Aggregatzustand sind die Molecüle einander bedeutend näher gerückt als im gasförmigen Zustand. Die Grösse der Molecüle und ihre mit der Temperaturerhöhung in verschiedenem Maasse zunehmenden Entfernungen von einander sind uns unbekannt. Es fehlen uns daher die Grundlagen zur theoretischen Ableitung der specifischen Gewichte. Dagegen sind empirisch einige Regelmässigkeiten festgestellt worden, welche sich bei der Vergleichung der specifischen Volume oder Molecularvolume, der Quotienten aus Moleculargewicht und specifischem Gewicht, ergaben.

Mit den Beziehungen zwischen den specifischen Volumen der Kohlenstoffverbindungen beschäftigte sich in systematischer Weise zuerst H. Kopp seit 1842 (A. **64**, 212; **92**, 1; **94**, 257; **96**, 153 u. s. w. bis **250**, 1). Aus seinen Beobachtungen glaubte H. Kopp den Satz ableiten zu können: „Das specif. Volum einer flüssigen Verbindung (Molecularvolum) bei ihrem Siedepunkt ist gleich der Summe der spec. Volume ihrer Bestandtheile (der Atomvolume), wobei jedem Element in seinen Verbindungen ein bestimmtes Atomvolum zukommt."

Daraus würde folgen, dass 1) isomere Verbindungen annähernd gleiche specif. Volumen haben, 2) gleichgrossen Unterschieden in der Zusammensetzung gleichgrosse Unterschiede im specif. Volum entsprechen.

Diese vermeintlichen Gesetzmässigkeiten sind durch die neuesten Untersuchungen (Lossen u. s. Schüler, A. **214**, 81, 138; **221**, 61; **224**, 56; **225**, 109; **233**, 249, 316; **243**, 1; R. Schiff, A. **220**, 71, 278; Horstmann, B. **19**, 1579; **20**, 766; **21**, 2211 u. a. m.), welche ein weit grösseres Material umfassen und zugleich den Structurverhältnissen der Kohlenstoffverbindungen Rechnung tragen, als unbegründet erwiesen worden. Die-

selben haben ergeben, dass die isomeren Verbindungen keineswegs gleiche Molecularvolume besitzen, und dass die Atomvolume nicht constant sind. Weder das Volum der CH_2-Gruppe in den verschiedenen Reihen ist constant, noch das Atomvolum des Wasserstoffs (A. **233**, 318; B. **20**, 767), noch das des Sauerstoffs (A. **233**, 322; B. **19**, 1594).

Aus alle dem ergibt sich, dass die Molecularvolume keineswegs Summen der Atomvolume darstellen, dass die sog. Atomvolume überhaupt kaum bestimmbar sind und dass die specif. Gewichte und Molecularvolume weniger von dem Volum der Atome als von der Bindungsweise der Atome und Structur der Molecüle abhängig sind. Zur Ermittelung der Gesetzmässigkeiten der specif. Volume ist daher vor Allem die chemische Structur der Verbindungen zu berücksichtigen.

Sehr bemerkenswerth ist in dieser Beziehung der Einfluss der sog. doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in den ungesättigten Verbindungen, wie auch der ringförmigen Verkettung in den Benzolderivaten. Das Molecularvolum wird durch die sog. doppelte Bindung vergrössert (A. **220**, 298; **221**, 104; B. **19**, 1591; **20**, 779). Die zweiwerthige Bindung der Kohlenstoffatome (S. 27. 43) ist daher eine weniger innige; dementsprechend besitzen die ungesättigten Verbindungen auch eine grössere Verbrennungswärme (A. **220**, 321).

Bei der Umwandlung der Benzolkohlenwasserstoffe in ihre Hexahydrüre findet eine Volumzunahme statt, welche genau 3mal so gross ist, als die bei der Umwandlung der Olefine in die ihnen entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe. Es wird hierdurch bestätigt, dass in dem Benzolkern 3 sog. doppelte Kohlenstoffbindungen vorkommen. Die Benzolhexahydrüre besitzen ein beträchtlich grösseres specif. Gewicht, mithin ein kleineres Molecularvolum als die entsprechenden isomeren Olefine; demnach findet bei der Ringschliessung der Kohlenstoffatome zum Benzolkerne eine erhebliche Volumcontraction statt (A. **225**, 114; B. **20**, 773; ferner: Horstmann, B. **21**, 2211; Neubeck, Z. phys. Ch. **1**, 649).

Bestimmungen des specifischen Volums zahlreicher fester Körper führte Schröder aus (B. **10**, 848, 1871; **12**, 567, 1613; **14**, 21, 1607 u. s. w.).

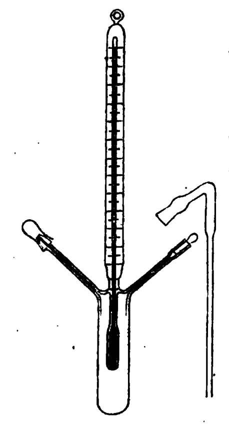


Fig. 6.

Die Bestimmung des spec. Gewichtes flüssiger Verbindungen geschieht mittelst sog. Pyknometer (Landolt, vgl. S. 59 Anm. 2), kleiner Flaschen, deren enger Hals eine Marke trägt; für genauere Bestimmungen ist die von Brühl (A. **203**, 4) empfohlene Form von Sprengel's Pyknometer (Fig. 6) sehr geeignet. Ueber verschiedene Abänderungen des Pyknometers s. Ladenburg, Handw. **3**, 238. Eine bequeme Form desselben von Ostwald s. J. pr. Ch. **16**, 396. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, empfiehlt es sich, alle Bestimmungen von spec. Gewichten bei einer Normaltemperatur von 20° C. auszuführen und dieselben auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum zu beziehen. Bezeichnet m das Gewicht der Substanz und v dasjenige des gleichen Volumen Wasser bei 20°, so berechnet sich das spec. Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum (mit einer Genauigkeit von 4 Decimalen) nach folgender Gleichung (A. **203**, 8):

$$d_4^{20} = \frac{m.099707}{v} + 0.0012.$$

Um die spec. Volumen bei der Siedetemperatur zu finden, muss man das spec. Gewicht bei einer beliebigen Temperatur, ferner ihren Ausdehnungscoëfficienten und den Siedepunkt bestimmen; hieraus berechnet man das spec. Gewicht bei der Siedetemperatur und erhält durch Division desselben in das Moleculargewicht das specifische oder Molecularvolum. Die Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten geschieht mittelst des Kopp'schen Dilatometers (A. **94**, 257; Thorpe, J. Ch. S. **37**, 141; Weger, A. **221**, 64). Ueber ein Verfahren zur directen Bestimmung des spec. Gewichts bei der Siedetemperatur s. Ramsay, B. **12**, 1024; Schiff, A. **220**, 78, B. **14**, 2761; Schall, B. **17**, 2201; Neubeck, Z. phys. Ch. **1**, 652.

3. Schmelzpunkt.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt in reinem Zustand, wenn sie überhaupt schmelzbar ist, einen bestimmten Schmelzpunkt, welcher daher stets zur Charakterisirung der Substanz festgestellt zu werden pflegt und auch dazu dient, um sich von der Reinheit einer Verbindung zu überzeugen. Der Schmelzpunkt einer reinen Verbindung ändert sich nicht durch Umkrystallisiren. Sehr geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt einer Substanz oft sehr beträchtlich, grössere Verunreinigungen veranlassen ungleichmässiges, unscharfes Schmelzen, ein Schmelzpunkt ist nicht mehr zu beobachten. Vom Druck ist der Schmelzpunkt nur in sehr geringem Maasse abhängig.

Schmelzpunktbestimmung. Am genauesten werden die Schmelzpunktbestimmungen, wenn man das Thermometer in die schmelzende Substanz eintaucht; allein dazu sind grössere Substanzmengen nöthig (Landolt, B. **22**, R. 638).

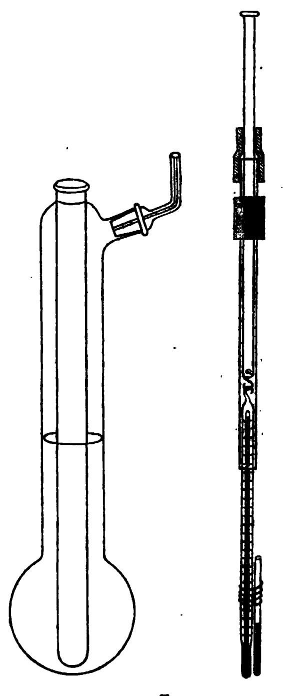


Fig. 7.

Gewöhnlich verfährt man so, dass man eine sehr kleine Menge der feingepulverten Substanz in ein dünnwandiges, an einem Ende zugeschmolzenes Röhrchen füllt und das Röhrchen mittelst eines dünnen Platindrahtes oder durch Adhäsion an den mit einem Tropfen Schwefelsäure benetzten Thermometer so befestigt, dass Substanz und Quecksilbergefäss sich auf einer Höhe befinden. Zum Erhitzen verwendet man ein mit flüssigem Paraffin oder mit Schwefelsäure gefülltes Becherglas, in dem man einen Glasrührer auf und ab bewegt, oder einen mit Schwefelsäure gefüllten langhalsigen Kolben, in den häufig ein

Reagenzrohr eingeschoben oder eingeschmolzen wird; in letzterem Falle muss der Kolben mit einer Tubulatur versehen sein (B. **10**, 1800, **19**, 1971, Am. **5**, 337) wie es Fig. 7 veranschaulicht.

Ragt der Quecksilberfaden des Thermometers grösstentheils aus dem erhitzten Bad heraus, so muss man bei genauen Bestimmungen eine Berichtigung anbringen, indem man zu der beobachteten Schmelztemperatur die Grösse n(T—t)0,000154 addirt. n ist die Länge der hervorragenden Quecksilbersäule in Thermometergraden, T die beobachtete Temperatur und t die Temperatur in der Mitte des hervorragenden Theiles der Quecksilbersäule gemessen; 0,000154 ist der scheinbare Ausdehnungscoëfficient von Quecksilber in Glas (B. **22**, 3072: Literatur und Tabellen). Zweckmässig bestimmt man den Schmelzpunkt, nachdem man ihn mittelst eines gewöhnlichen Thermometers annähernd gefunden hat, genauer unter Verwendung kurzer, in Fünftel Grade getheilter Thermometer, deren Scala nur eine beschränkte Anzahl von Graden (etwa 50°) umfasst s. Fig. 7.

Die von verschiedenen Beobachtern bestimmten Schmelzpunkte derselben Verbindung stimmen oft viel schlechter, als es für Identitätsnachweise wünschenswerth ist, überein. Es liegt dies weniger an den Thermometern, die in guter Ausführung leicht zu haben sind, als an der Art der Schmelzpunktbestimmung. Erhitzt man zu schnell, so wird das Quecksilber des Thermometers nicht Zeit haben die Schmelztemperatur anzunehmen. In der Nähe der Schmelztemperatur muss die Hitze gemässigt werden, so dass während des Schmelzvorganges selbst das Thermometer sehr langsam steigt. Man würde weit besser miteinander übereinstimmende Zahlen erreichen, wenn man bei allgemeiner Anwendung kurzscaliger Thermometer sich über die Zeit einigen wollte, in der das Quecksilber des Thermometers während der Beobachtung des Schmelzvorganges um einen Grad der Skala steigen darf. Bestimmung niedriger Schmelzpunkte mittelst des Luftthermometers s. B. **26**, 1052.

Schmelzpunktregelmässigkeiten sind nicht besonders häufig bis jetzt aufgefunden worden: 1. Bei Kernisomeren hat der Körper mit den meisten Verzweigungen im Allgemeinen den höchsten Schmelzpunkt (s. (Butylalkohole). 2. Die Methylester schmelzen von den Alkylestern der Carbonsäuren gewöhnlich am höchsten (s. Oxalsäureester). 3. Bei homologen Gliedern von gleicher Bindungsweise der Kohlenstoffatome steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt (s. gesättigte normale aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren). Die Glieder mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt (Baeyer B. **10**, 1286). 4. Von den isomeren Diderivaten des Benzols schmelzen die p-Diderivate gewöhnlich am höchsten. 5. Bei den Nitroderivaten und den daraus dargestellten Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen des Benzols und den entsprechenden Diphenylkörpern steigt mit der Sauerstoffentziehung aus den Nitrokörpern der Schmelzpunkt bis zu den Azoverbindungen und fällt dann wieder bis zu den Amidoderivaten (G. Schultz, A. **207**, 362).

4. Siedepunkt (Destillation).

Ebenso wichtig als die Schmelzpunkte sind für die Charakterisirung reiner, unzersetzt flüchtiger Kohlenstoffverbindungen die Siedepunkte. Während der Schmelzpunkt einer Substanz vom Druck in einem zu vernachlässigenden Maasse beeinflusst wird, ändern

sich die Siedepunkte schon sehr merklich bei vergleichsweise unbedeutenden Druckänderungen. Jeder genauen Siedepunktsangabe ist daher die Angabe des Druckes, unter dem sie bestimmt ist, beizufügen. Verfügt man über genügende Substanzmengen, so bestimmt man den Siedepunkt durch eine Destillation. Ueber Siedepunktsbestimmungen mit kleinen Substanzmengen s. B. **24**, 2251, 944; **19**, 795; **14**, 88.

Die Destillation unter gewöhnlichem Druck. Man verwendet zur Ausführung dieser Operation sog. Siedekölbchen: langhalsige Kölbchen, an deren Hals ein abwärts geneigtes Abflussrohr angeschmolzen ist. Der Hals des Kölbchens wird mit einem Stopfen verschlossen, durch den das Thermometer unmittelbar oder mittelst einer Stopfbüchse geführt ist. Dabei ist zu beachten, dass die Dämpfe der organischen Substanz häufig die Korke oder Kautschukstopfen angreifen. Man muss daher das Abflussrohr auch weit genug vom Ende des Halses des Siedekölbchens anbringen. Die Quecksilberkugel des Thermometers befindet sich unterhalb des Abflussrohres im Hals des Kolbens, der zur guten Hälfte mit der zu destillirenden Flüssigkeit gefüllt wird.

Ist die Quecksilbersäule des Thermometers während der Destillation nicht völlig in Dampf gehüllt, so ist für den Theil der Quecksilbersäule, der über den Dampf herausragt, dieselbe Berichtigung des Siedepunkts anzubringen, wie oben für den Schmelzpunkt (S. 54). Natürlich kann man auch hierbei durch Anwendung kurzer Thermometer, deren Scala nur 50^0 umfasst und ganz von Dampf umhüllt wird, die Berichtigung vermeiden. Eine weitere Berichtigung erfordert der Siedepunkt, wenn der Barometerstand nicht gerade zufällig der normale von 760 mm war. Denn im Allgemeinen versteht man unter dem Siedepunkt einer Substanz unter gewöhnlichem Druck den Siedepunkt unter dem Normaldruck von 760 mm (s. Ber. **20**, 709). Man kann diese Berichtigung vermeiden, wenn man den Druck im Siedeapparat auf den normalen Druck von 760 mm bringt, wozu sich die Druckregulatoren von Bunte (A. **168**, 139) und L. Meyer (A. **165**, 303) eignen.

Die Destillation unter vermindertem Druck[1]). Schon oben wurde auf die grosse Veränderlichkeit der Siedepunkte bei Druckveränderungen hingewiesen. Bei sehr vielen Kohlenstoffverbindungen, deren Zersetzungspunkt tiefer als ihr Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt, gelingt es durch Druckverminderung, den Siedepunkt unter den Zersetzungspunkt zu verlegen. Die betreffenden Verbindungen sieden unter vermindertem Druck unzersetzt. Besonders zweckmässig ist die Destillation unter vermindertem Druck und dann geradezu das einzige Hilfsmittel, wenn es sich um die Reingewinnung flüssiger, unter gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung destillirender Verbindungen handelt, die man also

---

[1]) Vgl. Anschütz: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, II. Aufl. 1894, Bonn. Die in dieser Broschüre enthaltenen Tabellen geben die Siedepunkte von über 400 anorganischen und organischen Substanzen unter vermindertem Druck an. Georg W. Kahlbaum: Siedetemperatur und Druck. Leipzig 1885. Dampfspannkraftsmessungen. Basel 1893. Meyer Wildermann: Die Siedetemperaturen der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur B. **23**, 1254, 1468. W. Nernst und A. Hesse: Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.

durch Krystallisation nicht reinigen kann. Die Methode der Destillation unter vermindertem Druck ist also ein sehr werthvolles Hilfsmittel für die wissenschaftliche Arbeit im chemischen Laboratorium; aber auch in der chemischen Technik wird sie in beständig wachsendem Maasse mit dem grössten Vortheil verwendet.

Für leicht erstarrende Körper ist die Ausführung der Destillation unter vermindertem Druck erst zu einer bequem ausführbaren Operation geworden durch Einführung von Siedekölbchen mit angeschmolzener Vorlage (Fig. 8). Das Thermometer setzt man in ein zur Capillaren ausgezogenes dünnwandiges Glasrohr ein, das mittelst Kautschuckschlauch und Quetschhahn verschlossen wird. Während der Destillation saugt man durch die Flüssigkeit einen schwachen Gasstrom, wodurch ein stossweises Sieden vermieden wird. Das Destillationsgefäss wird zweckmässig in einem Bad erwärmt.

Fig. 8.

Für Destillation unter beliebigem Druck dienen die Apparate von Staedel, A. **195**, 218; B. **13**, 839. Schumann, B. **18**, 2085. Quecksilberthermometer für Temperaturen bis 550° s. B. **26**, 1815.

Die fractionirte oder gebrochene Destillation. Flüssigkeiten von verschiedenen Siedetemperaturen lassen sich aus ihren Gemengen durch fractionirte Destillation trennen, — eine Operation, die fast bei jeder Destillation auszuführen ist. Man fängt die zwischen gewissen Temperaturintervallen etwa von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt auf und unterwirft sie wiederholt der Destillation, indem man die gleich siedenden Antheile vereinigt. Um eine schnellere Sonderung der aufsteigenden Dämpfe zu erzielen, ist es nöthig, dieselben eine aufrechte Röhre passiren zu lassen, in welcher die Dämpfe des höher siedenden Körpers condensirt werden und zurückfliessen — ähnlich wie in den *Colonnenapparaten* bei der *Spiritus-* oder der *Benzolrectification*. Man setzt daher auf den Siedekolben eine sog. Würtz'sche Siederöhre auf. Zweckmässige Modificationen derselben sind von Linnemann, Le Bel, Hempel u. a. angegeben worden. Ueber die Wirkung dieser verschiedenen Siederöhren siehe A. **224**, 259; B. **18**, R. 101; A. **247**, 3.

Beziehungen zwischen Siedepunkt und Constitution[1]: 1. Im

[1] Vgl. W. Markwald: Ueber die Beziehung zwischen den Siedepunkten und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bisher erkannt sind. Berlin.

Allgemeinen steigen die Siedepunkte der Glieder einer homologen Reihe mit wachsender Kohlenstoffzahl. 2. Bei isomeren Körpern mit gleichgrossem Kohlenstoffgehalt sieden die von normaler Structur stets am höchsten; mit der Anhäufung von Methylgruppen fällt der Siedepunkt. Bemerkenswerth ist, dass die niedriger siedenden Isomeren ein grösseres specifisches Volum besitzen (B. **15**, 2571). 3. Die ungesättigten Verbindungen sieden etwas höher als die Grenzverbindungen.

Der Zusammenhang zwischen den Siedetemperaturen und der chemischen Constitution der Verbindungen wird später bei den einzelnen Gruppen homologer Verbindungen näher erörtert werden.

5. Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogensubstitutionsproducte sind in Wasser sehr wenig löslich oder unlöslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol und in Aether, in denen auch die meisten anderen Kohlenstoffverbindungen löslich sind.

Man benutzt die grössere Löslichkeit vieler organischer Verbindungen in dem mit Wasser nur in geringem Grade mischbaren Aether, um sie durch Ausschütteln mit Aether in einem Scheidetrichter ihren wässerigen Lösungen zu entziehen.

Je sauerstoffhaltiger ein Körper ist, um so leichter ist er in Wasser löslich, besonders dann, wenn mehrere Sauerstoffatome mit Wasserstoff verbunden, also als Hydroxylgruppen in der organischen Verbindung enthalten sind.

Von den homologen Reihen der Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren sind die Anfangsglieder in Wasser löslich, mit steigendem Kohlenstoffgehalt tritt der Kohlenwasserstoffcharakter in Beziehung auf die Löslichkeit mehr und mehr in den Vordergrund. Die Verbindungen werden schwerer und schwerer in Wasser löslich.

Ausser Wasser, Alkohol und Aether kommen als Lösungsmittel für Kohlenstoffverbindungen noch in Betracht Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylal, Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol, Toluol, Xylol, Anilin, Nitrobenzol u. a. m. Eine besondere Rolle spielt der Petrolaether aus amerikanischem Petroleum, zusammengesetzt aus niederen Paraffinen. Er dient sehr häufig dazu, um aus einer Lösung in einigen der genannten Lösungsmitteln, die sich mit Petroläther mischen, eine Kohlenstoffverbindung abzuscheiden, denn sehr viele organische Substanzen sind in Petroläther schwer löslich oder unlöslich.

Die Löslichkeit einer Kohlenstoffverbindung ist eine von der Temperatur abhängige, also für eine bestimmte Temperatur constante Grösse, die öfter zum Identitätsnachweis benutzt wird.

Ueber Gesetzmässigkeit der Löslichkeitsverhältnisse isomerer Kohlenstoffverbindungen siehe Carnelley, Phil. Mag. [6] **13**, 180, Carnelley u. Thomson, J. ch. S. **53**, 801.

Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit von V. Meyer, B. **8**, 998, vgl. Köhler Z. anal. Ch. **18**, 239.

6. Optische Eigenschaften.

Farbe: Die meisten organischen Verbindungen sind farblos, manche gefärbt; so ist Jodoform gelb, Tetrajodkohlenstoff dunkel-

roth. Mit dem Vorhandensein gewisser Atomgruppen ist besonders bei aromatischen Verbindungen eine bestimmte Färbung verbunden, so sind die Nitroverbindungen mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt, ebenso die Azoverbindungen orange bis roth u. s. w.

Farbstoffe: Technisch von der grössten Bedeutung ist die Eigenschaft zahlreicher gefärbter, fast ausschliesslich aromatischer Verbindungen, sich unmittelbar oder mittelbar mit Hülfe sog. Beizen mit der Pflanzen- und Thierfaser zu verbinden, sie zu färben.

Nach O. N. Witt ist eine aromatische Verbindung ein Farbstoff, wenn sie eine chromophore Gruppe: NO_2, N_2 u. a. m. enthält und ausserdem in das Chromogen, d. h. die mit einer chromophoren Gruppe versehene Substanz, eine Gruppe von saurem oder basischem Charakter eintritt, z. B. eine oder mehrere HO-, SO_3H-, CO_2H-Gruppen oder eine oder mehrere Amidogruppen (B. **9**, 522).

Lichtbrechung. Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen.

Brechungscoëfficient oder *Brechungsindex* (n) nennt man den Quotienten aus dem Sinus des Brechungswinkels (r) in den Sinus des Einfallswinkels (i). Dieser Quotient ist für jede Substanz eine constante Grösse:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

Specifisches Brechungsvermögen oder die *Brechungsconstante* (R). Der Brechungsindex (n) ändert sich mit der Temperatur, mithin auch mit dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit. Ihre Beziehung zu einander wird durch die Gleichung:

$$R = \text{const.} = \frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d_t} \quad \left(\text{oder weniger genau} = \frac{n-1}{d_t}\right)$$[1]

ausgedrückt, in welcher d_t das spec. Gewicht der Flüssigkeit bei der Temperatur t bedeutet. Diese Constante wird das *specifische Brechungsvermögen* oder die *Brechungsconstante* genannt (B. **15**, 1031; **19**, 2761); sie ist für jede Temperatur nahezu constant.

Molecularbrechungsvermögen oder *Molecularrefraction* MR nennt man das mit dem Moleculargewicht M einer Substanz multiplicirte specifische Brechungsvermögen:

$$M.R = \frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)\,d_t}$$

Die Molecularrefraction einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atomrefractionen (mr, m'r', m''r'') der Elemente:

$$MR = amr + bm'r' + cm''r''.$$

a, b, c.. bedeuten die Anzahl der Elementaratome in der Verbindung. Man ermittelt diese Atomrefractionen aus den empirisch

---

[1]) Landolt, Pogg. A. **123**, 595, B. **15**, 1031; Brühl, B. **19**, 2746, 2821; A. **235**, 1, **236**, 233; B. **20**, 2288; Z. phys. Ch. **1**, 307; Weegmann, Z. phys. Ch. **2**, 218, 257; Ketteler, Z. phys. Ch. **2**, 905.

gefundenen Molecularrefractionen in ähnlicher Weise wie die Atomvolume aus den Molecularvolumen (S. 51). Während man früher annahm, dass jedem Element in seinen Verbindungen nur *eine* Atomrefraction zukommt, haben spätere Untersuchungen ergeben, dass nur die einwerthigen Elemente eine constante Atomrefraction besitzen, während die Atomrefraction der mehrwerthigen Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff, durch ihre Bindungsweise beeinflusst ist.

Man bestimmt die Brechung entweder für die gelbe Natriumlinie (D des Sonnenspectrums) oder für die rothe Wasserstofflinie H_α (C des Sonnenspectrums).

Für einwerthig gebundenen Kohlenstoff beträgt die Atomrefraction (r_α) 2,48 (A. **235**, 35; B. **22**, R. 224). Der Werth der zweiwerthigen Bindung ($C_2=$) beträgt 1,78 (für r_α), derjenige der dreiwerthigen Bindung ($C_2\equiv$) 2,18, d. h. wenn zwei Kohlenstoffatome zweiwerthig gebunden sind, so beträgt ihre Atomrefraction $2 \times 2{,}48 + 1{,}78 = 6{,}74$, bei dreiwerthiger Bindung aber $4{,}96 + 2{,}18 = 7{,}14$.

Es ist daher klar, dass man durch Ermittelung der Molecularrefractionen wichtige Aufschlüsse erhält über die Bindungsweise der Atome in dem Molecül einer Kohlenstoffverbindung (Landolt Brühl). So bestätigt die um $3 \times 1{,}78 = 5{,}34$ Einheiten grössere Molecularrefraction der Benzolkörper das aus chemischen Gründen angenommene Bestehen von 3 zweiwerthigen Kohlenstoffbindungen im Benzolkern (B. **20**, 2288; **24**, 666). Indessen haben die obigen Gesetzmässigkeiten meist nur für Körper von geringem Dispersions- oder Zerstreuungsvermögen (wie die Fettkörper) genaue Geltung; bei Substanzen, die eine stärkere Dispersion besitzen als der Zimmtalkohol, ist die Molecularrefraction nicht mehr zu Constitutionsbestimmungen geeignet (B. **19**, 2746; **24**, 1823).

Zu einer ausserordentlich rasch ausführbaren Beobachtung wurde die Bestimmung des Brechungsvermögens durch die Einführung des sog. *„Totalreflectometers“* von Pulfrich, welches bei genügender Genauigkeit viel bequemer als ein Spectrometer zu handhaben ist[1]).

Optisches Drehungsvermögen[2]), Ablenkung der Polarisationsebene durch flüssige oder gelöste Kohlenstoffverbindungen. 1815 entdeckte Biot, dass eine Menge in der Natur vorkommender organischer Substanzen die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken vermögen, z. B. Terpentinöl, Lösungen von Zucker, Kampher und Weinsäure. Er

---

1) C. Pulfrich: Das Totalreflectometer und das Refractometer für Chemiker, ihre Verwendung in der Krystalloptik und zur Untersuchung der Lichtbrechung von Flüssigkeiten. Leipzig 1890.

2) Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktische Anwendung desselben. Braunschweig 1879.

stellte 1817 fest, dass auch die **Terpentinöldämpfe** die Ebene des polarisirten Lichtes ablenken und schloss daraus, dass die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, eine Eigenschaft der **chemischen** Molecüle sei. *Optisch active Kohlenstoffverbindungen* nennt man, wie oben (S. 34) bereits erwähnt, derartige Kohlenstoffverbindungen, welche die Eigenschaft haben, die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, zu *„drehen“*.

Specifisches Drehungsvermögen [α]. Die Drehung (der Winkel α) ist proportional der Länge l der drehenden Schicht (üblicher Weise in Decimetern ausgedrückt), daher der Ausdruck $\frac{\alpha}{l}$ eine constante Grösse. Um aber Substanzen von verschiedener Dichte, von denen auf die gleiche Schicht sehr ungleiche Massen kommen, miteinander vergleichen zu können, muss man dieselben auf die gleiche Dichte beziehen und daher die Drehung durch das spec. Gewicht d der Substanz bei einer bestimmten Temperatur dividiren. Man nennt den Quotienten [α] das *specifische Drehungsvermögen*:

$$[\alpha]_D \text{ oder } [\alpha]_j = \frac{\alpha}{l.d}$$

$[\alpha]_D$ nennt man das specifische Drehungsvermögen für die Natriumlinie D, $[\alpha]_j$ das specifische Drehungsvermögen für die Uebergangsfarbe.

Für feste active Substanzen, die in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst sind, ändert sich der obige Ausdruck für [α] in:

$$[\alpha] = \frac{\alpha.\ 100}{l.d\ p}.$$

In diesem Ausdruck bedeutet d das spec. Gew. der Lösung, p die Menge der Substanz in Grammen in 100 g der Lösung.

Dieses specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz bei einer bestimmten Temperatur eine constante Grösse; sie variirt aber mit der Temperatur und wird ferner durch die Natur, wie auch durch die Menge des Lösungsmittels beeinflusst. Es muss daher bei der Angabe des specif. Drehungsvermögens von gelösten Substanzen stets auch die Temperatur und der Procentgehalt der Lösung angegeben werden. Indem man durch Untersuchung einer Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration den Einfluss des Lösungsmittels feststellt, kann man die **wahre** specifische Rotation, oder die wahre Drehungsconstante der reinen Substanz, welche man mit A_D bezeichnet, berechnen.

Moleculares Drehungsvermögen nennt man das Product aus dem specif. Drehungsvermögen [α] und dem Moleculargewicht P. Da diese Zahlen meist sehr gross werden, benutzt man den hundertsten Theil der Moleculargewichte und hat:

$$[M] = \frac{P.\ [\alpha]}{100}$$

Ueber den Einfluss inactiver Substanzen auf das Drehungsvermögen s. B. **21**, 191, 2586, 2599.

Die zweckmässigsten Apparate zur Bestimmung der Drehung sind in dem oben angezogenen Werk von **Landolt** besprochen (s. S. 59, Anm. 2).

Pasteur zeigte 1848 zuerst, dass bei optisch activen Kohlenstoffverbindungen, wie der Weinsäure und ihren Salzen, das Drehungsvermögen

meist im Zusammenhang mit der Krystallform steht und gewöhnlich von dem Auftreten hemiëdrischer Flächen begleitet ist. Bei der Besprechung der stereochemischen oder raumchemischen Theorie wurde bereits auseinandergesetzt, dass schon Pasteur den asymmetrischen Bau der Molecüle optisch activer Kohlenstoffverbindungen als die Ursache dieser merkwürdigen Wirkung auf das polarisirte Licht ansah. Nach der von van t' Hoff und Le Bel in die Wissenschaft eingeführten *Hypothese* ist die optische Activität einer organischen Verbindung an das Vorhandensein eines *„asymmetrischen Kohlenstoffatoms“* geknüpft (S. 35).

So weit untersucht, enthalten in der That sämmtliche optisch active Kohlenstoffverbindungen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. Aber zahlreiche Verbindungen, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sind flüssig oder in Lösung ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, sei es dass sich zwei entgegengesetzt, aber gleichviel drehende Molecüle mit einander zu dem Molecül einer physikalisch polymeren Verbindung vereinigt haben wie bei der inactiven Milchsäure, der inactiven Aepfelsäure, dem inactiven Asparagin, der inactiven Asparaginsäure, der Traubensäure u. a. m., oder dass die eine Hälfte des Molecüls die durch die andere Hälfte des Molecüls hervorgebrachte Drehung aufhebt, wie bei der Mesoweinsäure. Ferner ist es erwiesen, dass bei der Umwandlung von activen Körpern in andere Derivate die Activität erhalten bleibt, so lange in letzteren noch asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind; schwindet die Asymmetrie, so werden die Derivate inactiv. Aus den zwei activen Weinsäuren entstehen zwei active Aepfelsäuren, aus dem activen Asparagin entstehen active Asparaginsäure, active Aepfelsäure u. s. w., während die durch weitere Reduction zu erhaltende symmetrische Bernsteinsäure inactiv ist.

Bis jetzt ist es nicht gelungen, eine optisch active Kohlenstoffverbindung unmittelbar darzustellen. Die aus inactiven Substanzen künstlich dargestellten asymmetrischen Verbindungen sind inactiv. Es erklärt sich dies daraus, dass dabei beide Modificationen in gleichgrossen Mengen gebildet werden und das Bestreben besitzen zu den inactiven physikalisch polymeren Molecülen zusammenzutreten.

Aber auf mittelbare Weise lässt sich die Synthese optisch activer Kohlenstoffverbindungen verwirklichen, weil es möglich ist, optisch inactive asymmetrische Substanzen, deren Molecül aus einem rechts- und linksdrehenden Molecül zusammengesetzt ist, in ihre Bestandtheile zu zerlegen.

Spaltung optisch inactiver Kohlenstoffverbindungen in ihre optisch activen Componenten. Die Methoden zur Spaltung sind von Pasteur 1848 bei seiner Untersuchung der traubensauren Salze und der Traubensäure ermittelt worden. Die klassische Arbeit Pasteur's enthält die sicheren experimentellen Grundlagen für die Theorie der *Stereochemie* oder *Raumchemie* des Kohlenstoffs (S. 35).

1. Methode. Bringt man in der wässerigen Lösung einer inactiven spaltbaren Kohlenstoffverbindung die geeigneten Spross- oder Spaltpilze, namentlich Pinselschimmel: penicillium glaucum, zum Wachsen, so wird die eine active Modification durch die Lebensthätigkeit des Pilzes zerstört:

aus *Traubensäure* entsteht *Linksweinsäure*,
aus *inactivem Amylalkohol: Rechtsamylalkohol*,
aus *Methylpropylcarbinol: Linksmethylpropylcarbinol*,
aus *Propylenglycol: Linkspropylenglycol* u. s. w.

Von derselben optisch inactiven Substanz lässt der eine Pilz die eine, ein anderer Pilz die andere Modification unverändert:

aus *synthetischer inactiver Mandelsäure* wird durch Penicillium glaucum oder Bacterium termo: *Rechtsmandelsäure,* durch Saccharomyces ellipsoïdëus oder Schizomyceten: *Linksmandelsäure.*

2. Methode, beruhend auf der Spaltung durch Krystallisation von Salzen. Diese Methode ist also nur auf optisch inactive Verbindungen anwendbar, die Salze zu bilden vermögen.

a. Anorganische Salze optisch inactiver spaltbarer Kohlenstoffverbindungen liefern, bei der richtigen Temperatur zur Krystallisation gebracht, in Folge der verschiedenen Löslichkeit Krystalle der Salze der optisch activen Componenten meist mit hemiëdrischen Flächen, *enantiomorphe Krystallformen.* Aus einer Lösung von traubensaurem Natriumammonium krystallisiren unter 28⁰ hemiëdrische Krystalle von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium (B. **19**, 2148).

b. Optisch active Salze optisch inactiver spaltbarer Kohlenstoffverbindungen spalten sich noch leichter. Inactive Säuren spalten sich, wie ebenfalls zuerst von Pasteur an der Traubensäure beobachtet wurde, mittelst activer Basen, wie namentlich Cinchonin und Chinin, was darauf beruht, dass die Löslichkeitsunterschiede dieser Salze der verschieden drehenden Säuren weit grösser sind, als bei den anorganischen Salzen derselben Säuren.

Die letztere Methode ist von Ladenburg zuerst verwendet worden, um *inactive Basen* zu spalten, indem er die Salze derselben mit einer activen Säure bereitete. Auf diese Weise gelang es ihm, synthetisches inactives Coniin (α-n-Propylpiperidin) mittelst Rechtsweinsäure in seine optisch activen Componenten zu zerlegen und damit die völlige Synthese des ersten optisch activen Pflanzenalkaloïdes, des im Schierling vorkommenden *Coniin's* (s. dieses), zu bewirken.

Kohlenstoffverbindungen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, hat man mit Hilfe dieser Methoden nicht zu spalten vermocht (A. **239**, 164; B. **18**, 1394).

Umwandlung optisch activer Substanzen in ihre optisch inactiven Modificationen. Während sich die löslichen Salze optisch inactiver spaltbarer Kohlenstoffverbindungen bei der Krystallisation unter den richtigen Temperaturbedingungen spalten lassen, vereinigen sich andrerseits manche wieder zu dem Salz der inactiven Verbindung besonders, wenn letzteres schwer löslich ist. Lösungen von links- und rechtsweinsaurem Calcium geben beim Vermischen einen Niederschlag des schwerer löslichen traubensauren Calciums. Die freien optisch activen Modificationen verbinden sich in Lösung und beim Vermischen meist sehr leicht zu der inactiven spaltbaren Modification z. B. Links- und Rechtsweinsäure zu Traubensäure. Ebenso verhalten sich die Ester dieser Säuren: Links- und Rechtsweinsäuremethylester vereinigen sich direct und in Lösung zu Traubensäuremethylester (B. **18**, 1397). Hierzu kommt noch, dass durch energische Reactionen oder durch Erhitzen die activen Formen leicht in die inactiven Formen umgewandelt werden, z. B. die Rechtsweinsäure bei 175⁰ in Traubensäure, bei 165⁰ in Mesoweinsäure; Rechts- und Linksmandelsäure bei 180⁰ in inactive Mandelsäure.

Dem entsprechend entstehen durch Zersetzung der Eiweissstoffe beim Erhitzen mit Baryt inactives Leucin, Tyrosin und Glutamin, während durch Salzsäure bei einer niederen Temperatur die activen Formen gebildet werden (B. **18**, 388). Ueber einen Versuch den Uebergang optisch activer Substanzen in ihre inactiven Modificationen zu erklären s. A. Werner, R. Meyer's J. **1**, 130).

Ueber den Einfluss der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen auf Richtung und Aenderung ihres Drehungsvermögens stellte Philippe A. Guye Betrachtungen an, indem er die Aenderung der *Massen* der mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen vier verschiedenartigen Atome oder Atomgruppen und die dadurch bewirkten Schwerpunktsverschiebungen der Molecüle berücksichtigte: Étude sur la dissymétrie moléculaire: Arch. d. scienc. phys. et nat. [3] **26**, 97, Genève 1891).

Magnetisches Drehungsvermögen. 1846 entdeckte Faraday, dass durchsichtige, isotrope, optisch inactive Körper die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes zu drehen vermögen, wenn man eine Säule derselben in ein magnetisches Feld bringt oder von einem electrischen Strom umkreisen lässt. Die Fähigkeit der Drehung dauert nur so lange als jene Einflüsse wirken, und dies unterscheidet das magnetische Drehungsvermögen von dem Rotationsvermögen optisch activer Kohlenstoffverbindungen; auch wechselt es mit der Lage der Magnetpole oder der Richtung des electrischen Stromes.

Specifisches magnetisches Drehungsvermögen heisst die Grösse der Drehung, welche die Polarisationsebene eines Lichtstrahles erfährt, wenn derselbe durch eine Flüssigkeitsschicht von bestimmter Dicke, die sich unter dem Einfluss eines Magneten befindet, hindurchgeht. Als Einheit dient die Drehung, welche eine Wasserschicht von gleichhoher Temperatur und gleichgrosser Dicke in demselben magnetischen Felde hervorbringen würde.

Moleculares magnetisches Drehungsvermögen. Das moleculare magnetische Drehungsvermögen gibt die Grösse der Drehung durch Flüssigkeitsschichten an, deren Dicke so gewählt ist, dass sie bei gleichem Querschnitt je ein Moleculargewicht enthalten würden; als Einheit kann dabei wieder das moleculare Drehungsvermögen des Wassers dienen.

Mit der Aufsuchung der Beziehungen des magnetischen Drehungsvermögens zur Constitution der Kohlenstoffverbindungen hat sich in ausgedehntem Maasse W. H. Perkin sen. beschäftigt. Eine zusammenfassende Abhandlung, welche die Ergebnisse der Bestimmung des magnetischen Rotationsvermögens von 140 Kohlenstoffverbindungen, sowie die Versuchsanordnung enthält, s. B. **17**, R. 549.

7. Electrische Leitfähigkeit.

Bekanntlich sondern sich die Substanzen, welche die Electricität zu leiten vermögen, in zwei scharf getrennte Klassen, in Leiter erster Klasse, die direct ohne Veränderung leiten, und in Leiter zweiter Klasse, welche die Electrolyte darstellen, und die nur unter gleichzeitiger Zerlegung in zwei Jonen leitfähig sind. Die Leit-

fähigkeit kann auch als ein Widerstand aufgefasst werden, welchen der Leiter dem Durchgang der Electricität entgegensetzt; dieser Widerstand hat den reciproken Werth der Leitfähigkeit. Als Maass der Leitfähigkeit oder des Leitwiderstandes wird gewöhnlich die Quecksilbereinheit angenommen, welche einer Säule Quecksilber von einem Quadratmillimeter Querschnitt und einem Meter Länge bei der Temperatur von 0^0 entspricht.

Die Untersuchungen von Ostwald haben ergeben, dass die Leitfähigkeit der Electrolyte in naher Beziehung zur chemischen Affinität steht und ein directes Maass der chemischen Affinität der Säuren und Basen darstellt; es hat daher die Bestimmung der Leitfähigkeit der Electrolyte (in wässeriger Lösung), zu denen auch alle organischen Säuren und ihre Salze gehören, ein wesentliches Interesse auch für die Kohlenstoffverbindungen.

Eine einfache und genaue Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Electrolyte ist von Fr. Kohlrausch (Wied. A. **11**, 653) angegeben worden und hat durch Ostwald (J. pr. Ch. **32**, 300; **33**, 352; Z. phys. Ch. **2**, 561) weitere Ausführung gefunden. Sie beruht auf der Anwendung von Wechselströmen, die mittelst einer Inductionsspirale erzeugt werden, wodurch der störende Einfluss der galvanischen Polarisation unschädlich gemacht wird.

Man bezieht die Leitfähigkeit der Electrolyte nicht auf den Procentgehalt ihrer wässerigen Lösungen, sondern (da die Leitung durch die aequivalenten Jonen vermittelt wird) auf solche Lösungen, welche ein Molecül oder ein Aequivalent der Substanz in Grammen enthalten, und nennt diesen Werth die moleculare (oder aequivalente) Leitfähigkeit der Substanz (Z. phys. Ch. **2**, 567).

Das grösste moleculare Leitvermögen besitzen die starken Säuren, sodann die Aetzalkalien und die Salze der Alkalien; die meisten organischen Säuren dagegen (wie die Essigsäure) sind in freiem Zustande schlechte Leiter, während sie in ihren Alkalisalzen sich der Leitfähigkeit der Salze der starken Säuren nähern. Die moleculare Leitfähigkeit nimmt durchgehends mit der Temperatur um 2 Procent ihres Werthes zu. Ferner wächst die Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung, und zwar bei den schlechten Leitern weit rascher als bei den guten Leitern, und strebt bei beiden einem Maximalwerth zu, der bei den guten Leitern schon bei einer Verdünnung von etwa 1000 Litern auf das Grammenmolecül erreicht wird, bei den schlechten Leitern (wie Essigsäure) aber erst bei unendlich grosser Verdünnung, und daher bei den letzteren praktisch nicht bestimmbar ist.

Sehr bemerkenswerth ist die verschiedene Zunahme der molecularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung bei den Alkalisalzen aller Säuren, und zwar sowohl der starken Säuren als auch der schwachen (zu denen die meisten organischen Säuren gehören) je nach ihrer Basicität. Diese Zunahme beträgt zwischen den Verdünnungen von 32 Liter und 1024 Liter per Aequivalent der Substanz bei den Natriumsalzen der einbasischen Säuren gegen 10—13 Einheiten, der zweibasischen gegen 20—25, der

dreibasischen gegen 28—31, der vierbasischen gegen 40 und der fünfbasischen Säuren gegen 50 Einheiten.

Es bietet sich daher in der Ermittelung der Zunahme der Leitfähigkeit der Säuren in ihren Natriumsalzen ein Mittel zur Bestimmung der Basicität und mithin der Moleculargrösse der Säuren dar (Ostwald, Z. phys. Ch. 1, 74, 97; 2, 901; Walden, ibid. 1, 530; 2, 49).

Eine noch grössere Bedeutung hat die moleculare Leitfähigkeit erlangt durch die Deutung derselben als das Maass der Dissociation der Electrolyte, welche zugleich das Maass der Reactionsfähigkeit oder chemischen Affinität, zunächst der Säuren, Basen und Salze darstellt.

Nach der electrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius sind die Electrolyte in wässeriger Lösung mehr oder weniger in ihre Jonen zerlegt, wodurch die Abweichungen von den allgemeinen Gesetzen der Lösungen (beim osmotischen Druck, bei der Gefrierpunktserniedrigung u. s. w., s. S. 16) eine einfache Erklärung finden. Ebenso äussert sich die Dissociation auch in der molecularen Leitfähigkeit, welche auf dem Grade der Dissociation und der Wanderungsgeschwindigkeit der freien Jonen beruht und direkt der Menge der freien Jonen proportional ist.

Die moleculare Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung und Dissociation zu und erreicht, wenn letztere vollendet ist, ihr Maximum (μ_∞). Der Dissociationsgrad (m) (oder der Bruchtheil des Electrolyten, der in Jonen gespalten ist) bei einer beliebigen Verdünnung ergiebt sich aus dem Verhältniss der molecularen Leitfähigkeit bei dieser Verdünnung (μ) zu der maximalen Leitfähigkeit (bei unendlicher Verdünnung):

$$m = \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

Letztere (μ_∞) kann bei den freien org. Säuren, die meist schlechte Leiter sind, nicht direct gemessen werden (S. 64); man ermittelt sie aus der molecularen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze, indem man von dem Grenzwerthe der letzteren die Wanderungsgeschwindigkeit des Natrium-ions (41,1) abzieht und diejenige des Wasserstoff-ions (285,8) zuaddirt.

Da mithin die moleculare Leitfähigkeit auf der Dissociation der Electrolyte in ihre Jonen beruht, so muss ihre Veränderung mit der Verdünnung der Lösung nach denselben Gesetzen erfolgen, wie die Dissociation der gasförmigen Körper. Dieser Einfluss der Verdünnung oder des Volumen (v) auf die moleculare Leitfähigkeit oder den Dissociationsgrad (m) findet daher ihren Ausdruck in der Gleichung

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = K,$$

welche das sog. Verdünnungsgesetz von Ostwald darstellt (Z. phys. Ch. 2, 36, 270). Dieses Gesetz hat durch die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den beobachteten völlige Bestätigung gefunden (van t'Hoff, Z. phys. Ch. 2, 777).

Die Grösse K hat für jede einbasische Säure bei allen Verdünnungen

denselben Werth, ist daher für jede Säure eine charakteristische Grösse und stellt das Maass ihrer chemischen Affinität dar. Die Bestimmung dieser Affinitätsconstanten von über 240 Säuren durch Ostwald hat ergeben, dass dieselben in nahen Beziehungen zu der Zusammensetzung und der Constitution der organischen Säuren stehen (Z. phys. Ch. **3**, 170, 241, 369). Litteratur s. Walden, Z. phys. Ch. **8**, 833. Affinitätsgrössen stereoisomerer Stickstoffverbindungen: Hantzsch und Miolatti, B. **25**, R. 844.

Anhang: Bestimmung von Affinitätscoëfficienten: Conrad, Hecht und Brückner, Z. phys. Ch. **3**, 450; **4**, 273, 631; **5**, 289. Lellmann, B. **22**, 2101; A. **260**, 269; **263**, 286; **270**, 204, 208; **274**, 121, 141, 156. Nernst, R. M. J. **2**, 31.

Wirkung von Wärme, Licht und Electricität auf Kohlenstoffverbindungen.

1. Wirkung der Wärme.

Die am heftigsten aufeinander einwirkenden Substanzen reagiren selbst unter dem stärksten Druck, also der innigsten Berührung ihrer Molecüle bei sehr niedrigen Temperaturen (Raoul Pictet: Arch. d. Scienc. phys. et nat. de Genève 1893) nicht mehr zusammen. Immer ist eine bestimmte Temperatur für das Eintreten einer chemischen Wirkung nöthig. Die Heftigkeit einer Reaction, die Zeit, innerhalb der sie verläuft, hängt wesentlich von der Höhe der Temperatur der aufeinander wirkenden Substanzen ab, und daher ist die Ermittelung des Temperatur-Optimums eine für den Verlauf einer Reaction sehr wichtige Aufgabe. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die bei chemischen Vorgängen frei werdende Wärme häufig die anfängliche Reactionstemperatur rasch bis zur Zersetzungstemperatur steigert. In solchen Fällen hat man die Heftigkeit der Reaction zu brechen durch Abkühlung oder Anwendung indifferenter Verdünnungsmittel, in welchen die aufeinander reagirenden Substanzen vor der Reaction gelöst werden.

Wie sehr auch die Art und Weise der Wirkung von der Temperatur abhängig ist, zeigt besonders deutlich die Einwirkung von Chlor auf Toluol (s. d.) oder Methylbenzol. Bei gewöhnlicher Temperatur substituirt das Chlor Wasserstoff der Phenyl-, bei Siedetemperatur Wasserstoff der Methylgruppe des Toluols:

$$C_6H_5.CH_3 \xrightarrow{Cl_2} \begin{cases} \xrightarrow{\text{bei gew. Temp.}} C_6H_4Cl.CH_3 \\ \xrightarrow[\text{bei } 110^0-111^0]{} C_6H_5.CH_2Cl. \end{cases}$$

Zahlreiche ähnliche Beobachtungen sind bekannt.

Im Allgemeinen sind die Kohlenstoffverbindungen viel weniger beständig gegen Hitze als die anorganischen Verbindungen. Schon bei Be-

sprechung der qualitativen Prüfung der organischen Verbindungen wurde erwähnt, dass viele Kohlenstoffverbindungen sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle zersetzen. Beim Erhitzen mancher Kohlenstoffverbindungen entstehen — unter glatter Abspaltung von Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Wasser, Ammoniak — Verbindungen, welche in der Hitze beständiger sind, von der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome im Molecül, häufig von ringförmiger Structur.

Andere Kohlenstoffverbindungen lagern sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck um ohne Aenderung der Moleculargrösse, wieder andere polymerisiren sich. Die unter gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtigen Verbindungen zersetzen sich beim Leiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren und es entstehen meist unter theilweiser Verkohlung neue Verbindungen. Unter Abspaltung von Wasserstoff, Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Wasser, Ammoniak treten schon vorher miteinander gebundene Kohlenstoffatome in dichtere Bindung, vorher überhaupt nicht miteinander gebundene Kohlenstoffatome vereinigen sich oft unter Bildung carbocyclischer und heterocyclischer Verbindungen, es finden sog. *Pyrocondensationen* statt (B. **11**, 1214).

Im speciellen Theil dieses Lehrbuches werden wir derartigen Wirkungen der Wärme so häufig begegnen, dass es überflüssig erscheint an dieser Stelle Beispiele für die einzelnen Arten von Reactionen zusammenzustellen.

Nur auf den Steinkohlentheer möge hier ausdrücklich hingewiesen werden, welcher die flüssigen bei der Zersetzung der Steinkohlen durch Hitze auftretenden Verbindungen enthält. In diesem für die Entwicklung der organischen Chemie sowohl in wissenschaftlicher als in technischer Richtung (Theerfarbenfabrikation) von der grössten Bedeutung gewordenen Ausgangsmaterial sind hauptsächlich in der Hitze beständige carbo- und heterocyclische Verbindungen enthalten z. B.

	C_6H_6 Benzol	$C_{10}H_8$ Naphtalin	$C_{14}H_{10}$ Anthracen, Phenanthren
C_4H_4S Thiophen	C_5H_5N Pyridin	C_9H_7N Chinolin u. Isochinolin	$C_{13}H_9N$ Acridin.

2. Wirkung des Lichtes.

Das Licht übt auf viele Kohlenstoffverbindungen eine mächtige Wirkung aus. Den in dieser Hinsicht aus der anorganischen Chemie bekannten Reactionen stellen sich ähnliche in dem Gebiete der organischen Chemie zur Seite.

Das Licht vermag die Spaltung, die Umlagerung und die Synthese von Kohlenstoffverbindungen zu veranlassen. Wie

die Halogenverbindungen des Silbers unter Silberabscheidung zerfallen, so werden durch das Licht z. B. die *Jodalkyle* allmählich zerlegt, Jod wird abgeschieden und die vorher farblosen Flüssigkeiten werden erst gelb, schliesslich dunkelbraun gefärbt. *Aethylquecksilberjodid* zerfällt in Quecksilberjodür und Butan. Aber auch zahlreiche andere Kohlenstoffverbindungen werden erfahrungsgemäss mehr oder weniger rasch zersetzt, wenn man sie dem Sonnenlicht aussetzt. Derartige Körper müssen im Dunkeln oder in aus braunem Glase angefertigten Gefässen aufbewahrt werden, welche die chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes absorbiren. Technisch von besonderer Wichtigkeit ist es, wenn ein organischer Farbstoff dem Sonnenlicht widersteht, die meisten sind nicht „*lichtecht*", sie werden gebleicht.

Von den durch Sonnenlicht verursachten Zersetzungsreactionen sei noch die Umwandlung hervorgehoben, welche eine mit Uranoxydsalz versetzte *Bernsteinsäure*lösung zeigt: unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht Propionsäure (A. **133**, 253):

$$CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H = CO_2 + CH_3CH_2.CO_2H.$$

Setzt man eine Benzollösung von *Anthracen* (s. d.) dem Sonnenlicht aus, so wandelt es sich in eine polymere Modification: *Paranthracen* um.

Aehnlich der im Sonnenlicht sich vollziehenden Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff erfolgt die Verbindung von *Kohlenoxyd* und Chlor zu *Kohlenoxychlorid* oder *Phosgen* (Davy):

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl; \quad CO + Cl_2 = COCl_2.$$

Dass die chemische Wirkung des Sonnenlichtes einer weit ausgedehnteren Anwendung fähig ist, als sie bis jetzt erfahren hat, und durch sie spielend Verbindungen erzeugt werden, „die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinirte Methoden darzustellen vermögen", zeigen Versuche von Klinger. Er fand, dass ätherische Lösungen von Benzochinon, Benzil und Phenanthrenchinon reducirt werden, wobei Aldehyd entsteht; ferner, dass sich Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Benzaldehyd unter dem Einfluss des Sonnenlichtes mit Phenanthrenchinon verbinden gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4CO \\ | \quad\ \ | \\ C_6H_4CO \end{matrix} + CH_3CHO = \begin{matrix} C_6H_4.COCOCH_3 \\ | \qquad \| \\ C_6H_4.COH \end{matrix}$$

Phenanthrenchinon — Acetaldehyd — Monacetylphenanthrenhydrochinon.

Mit Benzochinon vereinigen sich Isovaleraldehyd und Benzaldehyd ebenfalls unmittelbar, aber in noch merkwürdigerer Weise, indem eine *Kernsynthese* (S. 79) stattfindet. Die Reaction verläuft mit Benzaldehyd nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5CHO = C_6H_5CO.C_6H_3(OH)_2$$

Benzochinon — Benzaldehyd — Dioxybenzophenon, isomer mit dem erwarteten Monobenzoylhydrochinon.

Besonders wichtig verspricht das Studium dieser Reactionen für die Beurtheilung der chemischen Vorgänge in den Pflanzen zu werden.

3. Wirkung der Electricität.

Die Wirkungen der Electricität auf organische Substanzen sind noch sehr wenig untersucht, aber einige der Reactionen, welche mit Hilfe der Electricität verwirklicht worden sind, haben eine her-

vorragende Bedeutung für die synthetische Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Die einzige Methode, um freien Wasserstoff mit freiem Kohlenstoff unmittelbar zu vereinigen, besteht in der Einwirkung des electrischen Funkens auf beide Elemente. Berthelot zeigte, dass sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen verbinden, wenn man den electrischen Flammenbogen zwischen Kohlenstoffspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt: $2C + H_2 = CH{\equiv}CH$.

Fig. 9 veranschaulicht den Apparat, in dem diese wichtige Synthese ausgeführt wurde (A. chim. phys. [3] **67**, 52; [4] **9**; **18**, 143).

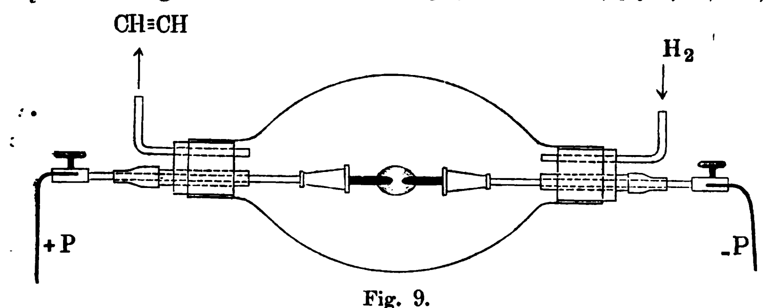


Fig. 9.

Ebenfalls unter dem Einfluss electrischer Entladungen vereinigen sich Acetylen und Stickstoff (A. **150**, 60), sowie Cyan und Wasserstoff miteinander zu Blausäure (C. r. **76**, 1132), Kohlenoxyd und Wasserstoff setzen sich um unter Bildung von Methan (Brodie, A. **169**, 270).

$$\begin{matrix}CH\\ \|\|\\ CH\end{matrix} + N_2 = 2CNH; \quad \begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} + H_2 = 2CNH; \quad CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Andrerseits hat Kolbe die wässrigen Lösungen der Kaliumsalze einbasischer Carbonsäuren, vor allem Kaliumacetat durch den electrischen Strom zerlegt und hierdurch Dimethyl oder Aethan synthetisch dargestellt. Die folgende Gleichung veranschaulicht den Zerfall des Kaliumacetats:

$$\overbrace{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}}^{+}\overbrace{\begin{matrix}K\\K\end{matrix} + \begin{matrix}HO\,H\\HO\,H\end{matrix}}^{-} = \overbrace{\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}}^{+} + \overbrace{\begin{matrix}KOH\\KOH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix}}^{-}$$

Von Kekulé wurde diese Reaction auf gesättigte Dicarbonsäuren: auf die Bernsteinsäure, von ihm und später von Aarland auf die ungesättigten Dicarbonsäuren: Fumarsäure, Maleïnsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure übertragen (A. **131**, 79; J. pr. Ch. [2] **6**, 256; **7**, 142), wobei ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen: Aethylen, Acetylen, Allylene. Crum Brown und J. Walker zogen die Kaliumsalze der sauren Ester von Dicarbonsäuren in den Kreis dieser Reactionen und erhielten die neutralen Ester zweibasischer Säuren, z. B. aus aethylmalonsaurem Kalium: Bernsteinsäure-diaethylester (A. **261**, 107; B. **24**, R. 36; A. **274**, 41; B. **26**, R. 369). Mulliken erhielt bei der Electrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediaethylester: Aethantetracarbonsäureester (B. **26**, R. 844).

Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen.

Auf Grund der chemischen Verkettung der Kohlenstoffatome und des durch dieselbe bedingten Gesammtcharakters kann man die Kohlenstoffverbindungen in zwei Hauptklassen eintheilen: in die Klasse der **Fettverbindungen** oder **aliphatischen Substanzen** (von *ἄλειφαρ*, Fett) oder **Methanderivate** und in die Klasse der **carbo- oder isocyclischen Verbindungen.**

Die Bezeichnung der ersten Klasse leitet sich von den zu derselben gehörenden Fetten und Fettsäuren ab, welche zuerst näher bekannt waren. Alle lassen sich auf das Methan CH_4 als Stammkörper zurückführen, man kann sie daher auch **Methan-Derivate** nennen. Die Methanderivate zerfallen weiter in die gesättigten und die ungesättigten Verbindungen. In den ersteren, welche man auch als Grenzverbindungen bezeichnet, sind die verbundenen vierwerthigen Kohlenstoffatome durch je eine Affinität mit einander verkettet (durch einfache Bindung); die Anzahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten von n Kohlenstoffatomen beträgt daher $2n + 2$ (S. 26). Die allgemeine Formel der Grenzverbindungen ist C_nX_{2n+2}, wo X die Affinitäten der direct an Kohlenstoff gebundenen Elemente oder Gruppen bezeichnet. Die ungesättigten Verbindungen entstehen aus den gesättigten durch Austritt einer paaren Anzahl von mit Kohlenstoff gebundenen einwerthigen Atomen oder Atomgruppen. Je nach der Zahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten unterscheidet man die Reihen C_nX_{2n}, C_nX_{2n-2} u. s. w.

Die **Methanderivate** enthalten offene Ketten, die **carbo- oder isocyclischen Verbindungen** geschlossene Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringe. Von diesen ringförmigen Gebilden beansprucht der aus 6 Kohlenstoffatomen bestehende Ring mit 6 freien Valenzen eine besondere Bedeutung. Von ihm leiten sich die Substanzen ab, die man nach Kekulé mit dem Namen der **aromatischen Verbindungen** oder **Benzolderivate** belegte. Die Bedeutung dieser Gruppe verschaffte ihr eine Sonderstellung in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. In der That zeigen die aromatischen Verbindungen, verglichen mit den aliphatischen Verbindungen, eine so grosse Verschiedenheit des chemischen Verhaltens, dass man sie früher als zweite Klasse der Kohlenstoffverbindungen der ersten Klasse den aliphatischen Verbindungen entgegenstellte. Mit den Fort-

schritten der organischen Chemie wurden jedoch immer zahlreichere Substanzen aufgefunden, die zwar ringförmig gebundene Kohlenstoffatome enthielten, aber im chemischen Charakter den Fettsubstanzen näher stehen als den aromatischen Verbindungen. Schon die sogenannten hydroaromatischen Verbindungen nähern sich je mehr Wasserstoffatompaare sich in ihnen mit dem Benzolkern einer aromatischen Verbindung vereinigt haben um so mehr im chemischen Charakter den aliphatischen Verbindungen. Noch näher stehen diesen letzteren die Substanzen, welche einen aus drei, vier, oder fünf Kohlenstoffatomen bestehenden Ring enthalten,

die **Trimethylen**-Derivate,
Tetramethylen-Derivate,
Pentamethylen-Derivate,

sie bilden den Uebergang von den aliphatischen Substanzen zu den **hydroaromatischen** Verbindungen, an die sich die **aromatischen** Substanzen anschliessen.

Zahlreiche Kohlenstoffverbindungen enthalten „Ringe", an deren Bildung sich nicht nur Kohlenstoffatome, sondern auch Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome betheiligt haben.

Man nennt derartige Körper heterocyclische Verbindungen (von ἕτερος, fremd, andersartig). Im Allgemeinen werden diese Substanzen im Anschluss an diejenigen Verbindungen mit offener Kette abgehandelt werden, aus denen sie durch Abspaltung von Wasser, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak entstehen und in die sie sich zurückverwandeln lassen. Aber eine ganze Anzahl heterocyclischer Verbindungen, vor allen die von Victor Meyer entdeckte Thiophengruppe, dann die Stammsubstanzen der Pflanzenalkaloïde Pyridin, Chinolin, Isochinolin u. a. m., theilen mit den aromatischen Verbindungen die Beständigkeit des Ringes. Von vielen heterocyclischen Verbindungen sind die Substanzen mit offener Kette, von denen sie sich theoretisch ableiten lassen, thatsächlich nicht bekannt. Aus diesem Grund werden derartige heterocyclische Verbindungen zweckmässig gesondert nach den carbo- oder isocyclischen Verbindungen abgehandelt und die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zerfällt in folgende Abtheilungen:

I. **Fettkörper,** *aliphatische Verbindungen, Methanderivate.*

II. **Carbo-** oder **isocyclische Verbindungen.**

III. **Heterocyclische Verbindungen.**

Anhang: **Pflanzen-** und **Thierstoffe** von unbekannter Constitution.

I. Fettkörper, aliphatische Substanzen oder Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe können als die Stammsubstanzen aller anderen Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden, welche sich aus ihnen durch Ersetzung der Wasserstoffatome durch verschiedene Elemente und Gruppen ableiten lassen.

Die Grundzüge der Verkettung der Kohlenstoffatome sind in der Einleitung dargelegt (S. 26). Man unterscheidet darnach 1. gesättigte und 2. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten nur einfach miteinander gebundene Kohlenstoffatome, die ungesättigten doppelt und dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatompaare. Da die erstere Reihe die Grenze der Sättigung durch Wasserstoff erreicht hat, nennt man sie auch Grenzkohlenwasserstoffe, oder nach dem Anfangsgliede der Reihe: Sumpfgas-, Methan-Kohlenwasserstoffe. Die Grenzkohlenwasserstoffe sind nur sehr wenig reactionsfähig und sehr beständig, daher auch ihre Bezeichnung als Paraffine (von parum affinis).

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe, Paraffine: C_nH_{2n+2}.

Nomenklatur und Isomerie. In Folge der durch die Erfahrung bestätigten Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms (S. 26) sind von den drei ersten Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2}:

$$CH_4 \qquad CH_3\text{-}CH_3 \qquad CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

keine Isomeren möglich.

Man bezeichnete früher diese Kohlenwasserstoffe als Wasserstoffverbindungen einwerthiger Radicale, der *Kohlenwasserstoffreste* oder *Alkyle*: Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w., die mit dem Wasserrest oder Hydroxyl verbunden die Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$. bilden, da sie anfangs aus den Verbindungen dieser Radicale mit andern Elementen oder Gruppen erhalten wurden. Daher die Benennungen Methylwasserstoff für Methan, Aethylwasserstoff für Aethan u. s. w. Die zugänglichsten und zuerst bekannten Verbindungen der Alkyle C_nH_{2n+1} waren ihre Hydroxylderivate oder die Alkohole, wie $C_2H_5.OH$ Aethylalkohol, und deren Halogenaether.

Nach A. W. Hofmann's Vorschlag bildete man später ihre Namen, indem man die Endsilbe „yl" der Alkyle durch die Endsilbe „an" ersetzte, also Methan von Methyl, Aethan von Aethyl, Propan von Propyl u. s. w.

Von dem vierten Glied der Reihe: Butan, C_4H_{10} sind, wie früher (S. 32) entwickelt wurde, zwei Structur-Isomere möglich:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$ — normales Butan
$CH_3CH(CH_3)_2$ — Trimethylmethan.

In dem Namen Trimethylmethan für das mit dem normalen Butan isomere Butan oder Isobutan ist die Auffassung dieses Körpers als Methan, in dem drei Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind, zum Ausdruck gebracht.

Für das fünfte Glied der Reihe: Pentan C_5H_{12} sind drei Isomere möglich:

1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ Normales Pentan
2) $CH_3{-}CH_2{-}CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$ Dimethyl-aethylmethan
3) $^{CH_3}_{CH_3}{>}C{<}^{CH_3}_{CH_3}$ Tetramethylmethan.

Die Zahl der theoretisch möglichen Isomerien wächst nunmehr rasch: Hexan C_6H_{14} 6 Isomere, Heptan C_7H_{16} 9 Isomere, Octan C_8H_{18} 18 Isomere, Tridecan $C_{13}H_{28}$ 802 Isomere (B. 8, 1056; B. **13**, 792).

Vom fünften Glied der Reihe an bedient man sich zur Bildung der Namen der griechischen Zahlwörter.

Nach den „Genfer" Vorschlägen (s. S. 48) wird für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} die von A. W. Hofmann (J. 1865, 413) eingeführte Endung „an" beibehalten. Die Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Kohlenstoffketten werden als Alkylsubstitutionsproducte des längsten in ihrer Formel enthaltenen normalen Kohlenwasserstoffs betrachtet, und die Kohlenstoffatome dieses normalen Kohlenwasserstoffs werden numerirt. Man fängt an demjenigen Kohlenstoffatom zu zählen an, welchem die Seitenkette am nächsten steht:

$$\overset{(1)}{CH_3}.\overset{(2)}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2}}.\overset{(3)}{CH_2}.\overset{(4)}{CH_2}.\overset{(5)}{CH_3} = [\text{Methyl-2-pentan.}]$$

Die Kohlenstoffatome eines längeren substituirenden Radicals werden ebenfalls numerirt und zwar mit zwei Zahlen, einmal jedes Atom mit der Zahl, welche die Stellung der Seitenkette an der normalen Hauptkette anzeigt, dann mit besonderen Zahlen von dem mit der Hauptkette verbundenen Kohlenstoffatom als eins an gezählt.

Tritt ein weiteres Alkoholradical an ein mittelständiges Kohlenstoffatom der Seitenkette, so wendet man für das substituirende Radical die Ausdrücke metho-, aetho- u. s. w. statt methyl-, aethyl- u. s. w. an:

$$\overset{(1)}{CH_3}.\overset{(2)}{CH_2}.\overset{(3)}{CH_2}.\overset{(4)}{CH_2}.\overset{(5)}{CH_2}.\overset{(6)}{CH_2}.\overset{(7)}{CH_3} = [\text{Metho-4}^1\text{-aethyl-4-heptan.}]$$
$$(4^1)CH{-}CH_3$$
$$(4^2)CH_3$$

Die Ursache der Isomerie ist bei den Paraffinen die verschiedene Structur der Kohlenstoffkette oder des Kohlenstoffkerns. Diese Art der Isomerie nennt man daher Ketten- oder Kernisomerie (s. S. 33).

Bildungsweisen und Eigenschaften der Paraffine. Die Grenzkohlenwasserstoffe bilden sich bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösem Schiefer, Braunkohle und Steinkohle, namentlich der wasserstoffreichen Boghead- und Cannelkohle; sie finden sich daher im Leuchtgas und in den leichten Theerölen. Fertig gebildet finden sie sich im Petroleum, besonders im amerikanischen, welches fast ausschliesslich aus ihnen besteht und alle, vom Methan bis zu den höchsten enthält. Aus diesen Gemischen sind die einzelnen Kohlenwasserstoffe nur sehr schwierig abzuscheiden. Ehe wir zu denjenigen allgemeinen Bildungsweisen der Paraffine übergehen, nach denen man die einzelnen Kohlenwasserstoffe leicht in reinem Zustand gewinnen kann, sollen die beiden wichtigen Anfangsglieder der Reihe Methan und Aethan abgehandelt werden.

Methan, Methylwasserstoff CH_4, bildet sich bei der Verwesung organischer Substanzen und entwickelt sich daher in Sümpfen: Sumpfgas (Volta 1778) und in Kohlengruben: Grubengas, in denen es mit Luft gemengt die schlagenden Wetter bildet. In einigen Gegenden, so bei Baku im Kaukasus und in den Petroleumdistrikten Amerikas, entströmt es in grossen Mengen der Erde. Auch im Leuchtgas ist es in beträchtlicher Menge enthalten.

Die Synthese des Methans, des einfachsten Kohlenwasserstoffs, von dem sich alle Fettkörper ableiten lassen, ist besonders wichtig. Unter der Synthese einer Kohlenstoffverbindung versteht man ihren Aufbau aus den Elementen, oder aus solchen Kohlenstoffverbindungen, die man aus den Elementen darstellen kann. Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich in der That unter geeigneten Bedingungen direct miteinander vereinigen, allein dabei entsteht Acetylen $CH{\equiv}CH$ (S. 69) und nicht Methan. Wohl aber kann man Methan 1) aus dem durch unmittelbare Vereinigung der Elemente entstehenden Schwefelkohlenstoff CS_2 gewinnen, wenn man die Dämpfe dieses flüchtigen Körpers gemengt mit Schwefelwasserstoffgas über glühendes Kupfer leitet (Berthelot):

$$C + 2S = CS_2; \qquad CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Oder man wandelt 2) den CS_2 durch Chlor in Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 um und reducirt alsdann diesen mit nascirendem Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2; \qquad CCl_4 + 8H = CH_4 + 4HCl.$$

3) Auch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht CH_4, wenn man durch das Gemenge electrische Funken schlagen lässt:

$$2C + O_2 = 2CO; \qquad CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Der Methylalkohol oder Holzgeist: CH_3OH lässt sich in Methan überführen, indem man ihn zuerst in Jodmethyl (S. 100) umwandelt und

4) dieses mit nascirendem Wasserstoff reducirt, oder 5) aus dem Jodmethyl CH_3J das Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ bereitet und es mit Wasser zersetzt:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_3J + 2H = CH_4 + HJ$$

$$\downarrow$$

$$\underset{\text{Zinkmethyl}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!Zn} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_4\\CH_4\end{matrix} + Zn\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Im Laboratorium stellt man das Methan meist 6) durch Erhitzen von Natriumacetat mit Natronkalk dar. Der wirksame Bestandtheil des Natronkalks ist das Natriumoxydhydrat; der Kalkzusatz erfolgt, um das Glasgefäss vor der angreifenden Wirkung des schmelzenden Natronhydrates zu schützen:

$$CH_3.CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Das Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas, das durch starken Druck und Kälte verdichtet werden kann; seine kritische Temperatur beträgt -82^0, der kritische Druck 55 Atm. Es siedet bei -155 bis -160^0, bei -164^0 beträgt sein spec. Gew. 0,415. Seine Gasdichte beträgt 8 (H = 1) oder 0,5598 (Luft = 1). In Wasser ist es nur wenig löslich, leichter in Alkohol. Es brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme und bildet mit Luft explodirbare Gemenge:

$$\underset{\text{1 Volum}}{CH_4} + \underset{\text{2 Volum}}{2O_2} = \underset{\text{1 Volum}}{CO_2} + \underset{\text{2 Volum.}}{2H_2O} \text{ (Wasserdampf)}$$

Bei andauerndem Durchleiten electrischer Funken wird es in Kohle und Wasserstoff zersetzt. Mit 2 Vol. Chlor gemengt explodirt es im direkten Sonnenlicht unter Ausscheidung von Kohle:

$$CH_4 + 2Cl_2 = C + 4HCl.$$

Um aus dem Methan reactionsfähige Verbindungen darzustellen, setzt man es der gemässigten Einwirkung von Chlor im zerstreutem Tageslicht aus, es entstehen dann unter Salzsäurebildung Chlorsubstitutionsproducte.

$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl$ *Monochlormethan* oder *Methylchlorid*
$CH_3Cl + Cl_2 = HCl + CH_2Cl_2$ *Dichlormethan oder Methylenchlorid*
$CH_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CHCl_3$ *Trichlormethan* oder *Chloroform*
$CHCl_3 + Cl_2 = HCl + CCl_4$ *Tetrachlormethan* oder *Tetrachlorkohlenstoff.*

Das Methylchlorid vermittelt die Umwandlung von Methan in Methylalkohol, Aethan, Aethylalkohol und Essigsäure.

Aethan, *Aethylwasserstoff, Dimethyl, Methylmethan* $CH_3.CH_3$, 1848 von Frankland und Kolbe entdeckt, bildet sich 1) durch Addition von Wasserstoff an die beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffe Acetylen und Aethylen unter Lösung der mehrfachen Kohlenstoffbindung. Wie beim Methan schon erwähnt wurde, entsteht Acetylen durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff:

$$2C + H_2 = \overset{CH}{\underset{CH}{|||}} \xrightarrow{2H} \overset{CH_2}{\underset{CH_2}{||}} \xrightarrow{2H} \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{|}}$$

Aus Aethylalkohol kann das Aethan durch Vermittelung von 2) Jodaethyl oder 3) Zinkaethyl, also auf ähnliche Weise erhalten werden, wie das Methan aus Methylalkohol:

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5J + 2H = C_2H_5.H + HJ$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>Zn + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_2H_5.H\\C_2H_5.H\end{matrix} + Zn\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$ (Frankland).

Anstatt Zinkaethyl mit Wasser, kann man auch 4) Quecksilberaethyl mit concentrirter Schwefelsäure zerlegen:

$$(C_2H_5)_2Hg + SO_4H_2 = 2C_2H_5.H + SO_4Hg$$ (Schorlemmer).

Die drei letzten Bildungsweisen begründeten die Auffassung des Aethans als *Aethylwasserstoff*. Die folgenden Reactionen zeigen, wie man Aethan aus zwei Methylresten aufbauen kann und begründen die Auffassung desselben als *Dimethyl*. Man lässt 5) auf Jodmethyl Natrium oder 6) Zinkmethyl einwirken:

$$2CH_3J + 2Na = CH_3\text{-}CH_3 + 2NaJ$$ (Würtz).

$$2CH_3J + (CH_3)_2Zn = 2CH_3\text{-}CH_3 + ZnJ_2.$$

Bequemer erhält man es 7) durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Baryumhyperoxyd:

$$2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = C_2H_6 + (C_2H_3O_2)_2Ba + 2CO_2.$$

Theoretisch sehr wichtig ist 8) die von Kolbe 1848 entdeckte Bildung des Aethans durch Electrolyse einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kalium (S. 69). Das Salz zerfällt in Kalium, seinen electropositiven Bestandtheil, der am negativen Pol auftritt, dort aus Wasser Wasserstoff abscheidend und in das unbeständige Radical $CH_3CO_2\text{-}$, welches am electropositiven Pol abgeschieden, sofort in $\text{-}CH_3$ und CO_2 zerfällt. Zwei Methylgruppen vereinigen sich alsdann zu Dimethyl, wie sich zwei Wasserstoffatome zum Molecül Wasserstoff verbinden:

$$\begin{matrix}\overset{+}{CH_3.CO_2}\,\overset{-}{K}\\CH_3\,CO_2\,K\end{matrix} + \begin{matrix}HO\,H\\HO\,H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix} + 2CO_2 + 2KOH + \begin{matrix}H\\|\\H\end{matrix}$$

Kolbe und mit ihm Frankland waren der Ansicht, dass Aethylwasserstoff $C_2H_5.H$ verschieden sei von Dimethyl $CH_3.CH_3$. Mit der Valenztheorie war die Verschiedenheit von Aethylwasserstoff und Dimethyl unvereinbar. Durch die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs aus $(C_2H_5)_2Hg$ und des durch Electrolyse von Kaliumacetat erhaltenen Kohlenwasserstoffs in das gleiche Aethylchlorid erbrachte 1863 Schorlemmer den Nachweis für die Identität von Aethylwasserstoff $C_2H_5.H$ und Dimethyl $CH_3.CH_3$, womit eine der Grundforderungen der Valenztheorie erfüllt war:

$$(C_2H_5)_2Hg \xrightarrow{SO_4H_2} C_2H_5.H \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5Cl$$

$$2CH_3CO_2K \xrightarrow{\text{electr. Strom}} CH_3.CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3CH_2Cl$$

Das Aethan ist ein farb- und geruchloses Gas, das sich bei 4^0 unter dem Druck von 46 Atm. verdichtet. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie Methan.

Das Monochlorsubstitutionsproduct des Aethans vermittelt die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Aethylalkohol.

Die Homologen des Methans und Aethans: Zur Darstellung der homologen Paraffine hat man die Homologen des Aethylalkohols $C_nH_{2n+1}.OH$ und die gesättigten Fettsäuren zur Verfügung.

a) *Bildungsweisen aus Körpern mit gleicher Kohlenstoffatomzahl.*

1) Aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Addition von Wasserstoff (siehe Aethan).

2) Man wandelt die Alkohole, wie den Aethylalkohol, zunächst in Chloride, Bromide und Jodide um und reducirt mit nascirendem, aus Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam und Alkohol erzeugtem Wasserstoff, oder die Jodide mit Aluminiumchlorid (B. **26**, 2070).

So ist z. B. Propan aus den beiden Propyljodiden C_3H_7J, Trimethylmethan aus dem Jodid des Tertiärbutylalkohols durch Zink und Salzsäure gewonnen worden. Eine bequemere Darstellungsweise besteht in der Combinirung beider Methoden: man erhitzt die Jodide der Radicale mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120—180^0.

3) Aus Zinkalkylen mit Wasser (s. Methan und Aethan), aus Quecksilberalkylen mit Säuren (s. Aethan).

4) Die gesättigten Fettsäuren $C_nH_{2n+1}.CO_2H$, besonders die höheren Glieder der Reihe lassen sich durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 200—250^0 in die entsprechenden Paraffine umwandeln:

$$\underset{\text{Stearinsäure}}{C_{17}H_{35}.CO_2H} + 6HJ = \underset{\text{Octadecan.}}{C_{18}H_{38}} + 3J_2 + 2H_2O$$

5) Die durch Destillation der Calciumsalze der Fettsäuren entstehenden Ketone (s. diese) gehen mit Jodwasserstoffsäure erhitzt in Paraffine über. Zweckmässig stellt man aus den Ketonen durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid zunächst die Ketochloride (S. 78) dar und reducirt diese.

Besonders die beiden letzten Reactionen wurden verwendet (B. **15**, 1687, 1711; **19**, 2218), um die normalen Kohlenwasserstoffe vom Nonan $CH_3(CH_2)_7CH_3$ bis zum Tetracosan $CH_3(CH_2)_{22}CH_3$ zu bereiten.

b) *Bildung aus Kohlenstoff-reicheren Verbindungen unter Abspaltung von Kohlenstoff.*

6) Man unterwirft der trockenen Destillation ein Gemenge der Salze der Fettsäuren (der Carboxylverbindungen der Alkyle) mit Kali- oder Natronhydrat, oder besser mit Natronkalk (siehe Methan).

Bei den höheren Fettsäuren entstehen hierbei meist die Ketone, bei Anwendung von Natriummethylat aber werden die Kohlenwasserstoffe gebildet (B. **22**, 2133).

Aehnlich werden auch die zweibasischen Säuren zersetzt:

$$C_6H_{12}\begin{matrix}\diagup CO_2.Na\\ \diagdown CO_2.Na\end{matrix} + 2NaOH = C_6H_{14} + 2CO_3Na_2.$$

c) *Bildungsweisen, die in der Vereinigung vorher nicht direct miteinander gebundener Alkyle bestehen.*

7) Methode von Würtz: Einwirkung von Natrium (oder reducirtem Silber oder Kupfer) auf die Bromide oder Jodide der Alkoholradicale in ätherischer Lösung (s. Aethan). Es lieferten z. B. mit Na:

C_2H_5J : $C_2H_5.C_2H_5$ Diaethyl oder norm. Butan

$CH_3CH_2CH_2J$: $C_3H_7.C_3H_7$ Di-normal-propyl oder norm. Hexan.

$CH_3CH_2CH_2CH_2J$: $C_4H_9.C_4H_9$ Di-normal-butyl oder norm. Octan.

Besonders gut geht die Reaction bei hochmolecularen normalen Alkyljodiden, so erhielten Hell und Hägele durch Schmelzen von Myricyljodid mit Natrium das Hexacontan $C_{60}H_{122}$, eine Verbindung, welche die längste bis jetzt bekannte normale Kohlenstoffkette enthält (B. **22**, 502).

8) Einwirkung von Zinkalkylen auf Halogenalkyle (s. Aethan) und Ketonchloride. Aus Acetonchlorid oder β-Dichlorpropan entsteht mit Zinkmethyl das Tetramethylmethan:

$$\underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO} \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{Acetonchlorid}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CCl_2} + Zn\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + ZnCl_2$$

9) Durch Electrolyse der Alkalisalze von Fettsäuren in conc. wässriger Lösung (siehe Aethan).

Synthetische Methoden. Die letzte Gruppe von Reactionen sind synthetische Methoden, die zum Aufbau von Kohlenwasserstoffen dienen. Bei der Bildungsweise des CH_4 aus CS_2 und H_2S wurde auseinandergesetzt, was man ganz allgemein unter der Synthese einer Kohlenstoffverbindung versteht. Eine besondere Bedeutung für den Aufbau der Kohlenstoffverbindungen beanspruchen diejenigen Reactionen, durch welche Kohlenstoffatome, die vorher nicht miteinander verbunden waren, sich miteinander verbinden. Denn die unermessliche Zahl der Kohlenstoffverbindungen ist in erster Linie auf die Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome untereinander zurückzuführen. Man bezeichnet derartige Reactionen als synthetische Methoden der organischen Chemie im engeren Sinne. Wir werden sie im Nachfolgenden mit dem Ausdruck Kernsynthesen bezeichnen, sie verknüpfen die Glieder einer homologen Reihe und die homologen Reihen untereinander genetisch und führen die offenen Kohlenstoffketten in geschlossene Ketten oder Ringe über.

Für die Erkenntniss der Structur einer Kohlenstoffverbindung

ist ihr **Aufbau**, ihre **Synthese** aus Kohlenstoffverbindungen von bekannter Structur eines der wichtigsten Hilfsmittel.

Eigenschaften der Paraffine. Die niedrigsten Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase bis zu den **Butanen** und dem **Tetramethylmethan**. Die mittleren Glieder sind farblose Flüssigkeiten von schwachem, aber charakteristischem Geruch. Die höheren Glieder von dem bei 18⁰ schmelzenden **Hexadecan** $C_{16}H_{34}$ an sind feste krystallinische Körper. Die höchsten Glieder sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Die Siedepunkte steigen mit den Molekulargewichten, und zwar beträgt die Differenz für den Unterschied von CH_2 anfangs gegen 30⁰, später bei den höheren Gliedern 25—13⁰.

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält Siedepunkte des **Propans**, der beiden **Butane**, der **drei Pentane** und der **fünf** bekannten **Hexane**. Sämmtliche theoretisch denkbaren Isomeren sind bekannt:

		Structurformel	Siedepunkt unter 760 mm
C_3H_8	Propan	$CH_3.CH_2.CH_3$	—38—39⁰
C_4H_{10}	norm. Butan	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$	+ 0⁰
	Trimethylmethan	$CH_3.CH(CH_3)_2$	—17⁰
C_5H_{12}	norm. Pentan	$CH_3[CH_2]_3CH_3$	+38⁰
	Dimethyläthylmethan	$CH_3.CH_2CH(CH_3)_2$	+30⁰
	Tetramethylmethan	$C(CH_3)_4$	+10⁰
C_6H_{14}	norm. Hexan	$CH_3[CH_2]_4CH_3$	+71⁰
	Methyldiaethylmethan	$CH_3CH(C_2H_5)_2$	+64⁰
	Dimethylpropylmethan	$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	+62⁰
	Diisopropyl	$(CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2$	+58⁰
	Trimethylaethylmethan	$CH_3CH_2.C(CH_3)_3$	+43—48⁰

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass unter den Isomeren die von normaler Structur (S. 32) die höchsten Siedepunkte besitzen; am niedrigsten sieden die quaternären Kohlenwasserstoffe. Als allgemeines Gesetz lässt sich angeben, dass mit der Anhäufung von Methylgruppen im Molecül die Siedepunkte isomerer Körper erniedrigt werden. Derselben Gesetzmässigkeit werden wir später bei anderen homologen Reihen wieder begegnen. In der folgenden Zusammenstellung sind die Schmelzp., Siedep. und spec. Gew. der bekannt gewordenen normalen Paraffine enthalten.

		Schmelzp.	Siedetp. (bei 760 mm)	Specif. Gew.
Heptan	C_7H_{16}	—	98,4⁰	0,7006 (0⁰)
Octan	C_8H_{18}	—	125,5⁰	0,7188 (0⁰)
Nonan	C_9H_{20}	—51⁰	149,5⁰	0,7330 (0⁰)
Decan	$C_{10}H_{22}$	—32⁰	173⁰	0,7456 (0⁰)
Undecan	$C_{11}H_{24}$	—26,5⁰	194,5⁰	0,7745 bei dem Schmelzp.
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	—12⁰	214⁰	0,773 bei dem Schmelzp.

		Schmelzp.	Siedetp.		Specif. Gew.	
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	$-6,2^0$	234^0	bei 760 mm	0,775	bei dem Schmelzpunkt
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	$+5,5^0$	$252,5^0$		0,775	
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	$+10^0$	$270,5^0$		0,775	
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	$+18^0$	$287,5^0$		0,775	
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	$+22,5^0$	303^0		0,776	
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	$+28^0$	317^0		0,776	
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	$+32^0$	330^0		0,777	
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	$+36,7^0$	205^0	bei 15 mm	0,777	
Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	$+40,4^0$	215^0		0,778	
Docosan	$C_{22}H_{46}$	$+44,4^0$	$224,5^0$		0,778	
Tricosan	$C_{23}H_{48}$	$+47,7^0$	234^0		0,778	
Tetracosan	$C_{24}H_{50}$	$+51,1^0$	243^0		0,778	
Heptacosan	$C_{27}H_{56}$	$+59,5^0$	270^0		0,779	
Hentriacontan	$C_{31}H_{64}$	$+68,1^0$	302^0		0,780	
Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	$+70,0^0$	310^0		0,781	
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	$+74,7^0$	331^0		0,781	
Dimyricyl	$C_{60}H_{122}$	$+102^0$	—		—	

In Wassser sind die Grenzkohlenwasserstoffe unlöslich; leicht lösen sich besonders die niederen und mittleren Glieder der Reihe in Alkohol und Aether. Die Löslichkeit in diesen beiden Lösungsmitteln nimmt mit höher steigendem Moleculargewicht ab und das bei 102^0 schmelzende Dimyricyl $C_{60}H_{122}$ ist in ihnen kaum noch löslich.

Die specifischen Gewichte der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe nehmen mit den Moleculargewichten zu, sind aber stets geringer als das des Wassers. Sehr bemerkenswerth ist, dass das specif. Gewicht der höheren Glieder bei ihrer Schmelztemperatur sehr nahe dasselbe ist, es steigt von 0,773 für Dodecan $C_{12}H_{26}$ nur bis zu 0,781 für Pentatricontan $C_{35}H_{72}$; mithin sind die Molecularvolumen den Moleculargewichten nahezu proportional (B. **15**, 1719, A. **223**, 268).

Die Grenzkohlenwasserstoffe werden weder von Brom noch von Schwefelsäure absorbirt, wodurch sie leicht von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen unterschieden und getrennt werden können. Ueberhaupt sind sie nur wenig reactionsfähig und sehr beständig, daher wie oben schon erwähnt auch ihre Bezeichnung als Paraffine. Durch rauchende Salpetersäure, wie auch durch Chromsäure werden sie in der Kälte fast gar nicht angegriffen; beim Erhitzen aber verbrennen sie meist direct zu Kohlendioxyd und Wasser. Dagegen gelang es neuerdings, durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure das n-Hexan und n-Octan zu nitriren (s. Nitroderivate der Paraffine). Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom bilden sie Substitutionsproducte. Vermittelst dieser Producte können die Paraffine, worauf bereits bei dem Methan und Aethan hingewiesen wurde, dann leicht in andere Derivate übergeführt werden.

Technische Gewinnung der Grenzkohlenwasserstoffe.

Die technisch leicht zugänglichen Grenzkohlenwasserstoffe

werden in ausserordentlichen Mengen zur Beleuchtung und Heizung verwendet, ferner zur Auflösung von Fetten, Oelen und Harzen, als Schmiermittel für Maschinen und als Salben. Am wichtigsten für die Industrie ist das reiche Vorkommen von Erdöl, *Petroleum, Steinöl, Naphta*, vor allem in Pennsylvanien und in Canada, in der Krim am schwarzen Meer und in Baku am caspischen Meer, sowie in Ungarn, Galizien und Rumänien. Das Vorkommen von Erdöl in Deutschland am Tegernsee, im Hannover'schen und im Elsass ist nur ein beschränktes. Seit dem Jahre 1859 hat man begonnen, die theils schon im Alterthum bekannten Erdölquellen auszubeuten und neue zu erbohren. (Genaueres s. Höfer: Das Erdöl und seine Verwandten, 1888.)

Um sich einen Begriff von den Mengen zu verschaffen, um die es sich hier handelt, mögen folgende Angaben einige Anhaltspunkte geben: 1889 betrug die Roh-Erdölgewinnung in Amerika ca. 35 000 000 Fass, in Russland ca. 21 000 000 Fass, in den übrigen Ländern 1 700 000 Fass, davon im Elsass 45 000, in Hannover 6000 Fass, das Fass zu 159 Liter Inhalt, während sich der Verbrauch in Deutschland auf etwa 4 000 000 Fass stellt (s. F. Fischer, Hdb. d. ch. Technologie. 1893. S. 128).

Im rohen Zustande bilden die Erdöle dicke, ölige, braune Flüssigkeiten mit grünlichem Reflex. An der Luft verlieren sie die flüchtigeren Bestandtheile, werden dick und bilden zuletzt den Asphalt. Die Erdöle verschiedener Herkunft sind durchaus verschieden zusammengesetzt. Wahrscheinlich sind die Erdöle das Product einer durch die Erdwärme unter hohem Druck bewirkten trockenen Destillation von Fettbestandtheilen fossiler Thiere. Durch Destillation von Fischthran unter Druck entstehen dem amerikanischen Petroleum ähnliche Producte (Engler, B. **21**, 1816; **26**, 1449; Ochsenius, B. **24**, R. 594).

Das amerikanische Petroleum besteht fast ausschliesslich aus Grenzkohlenwasserstoffen, enthält aber auch in geringer Menge einige Benzolkohlenwasserstoffe (Cumol und Mesitylen). Im rohen Zustande besitzt es ein spec. Gew. von 0,8—0,92 und destillirt von 30—360° und höher über. Durch fractionirte Destillation werden aus ihm verschiedene technisch verwerthbare Producte gewonnen: Petroleumaether, mit dem spec. Gew. 0,665—0,67, destillirt gegen 50—60° und besteht hauptsächlich aus Pentan und Hexan; Petroleumbenzin, nicht mit dem Benzol des Steinkohlentheers zu verwechseln, hat ein spec. Gew. von 0,68—0,72, destillirt gegen 70—90° und besteht hauptsächlich aus Hexan und Heptan; Ligroïn, von 90—120° siedend, besteht wesentlich aus Heptan und Octan; Brennpetroleum oder raffinirtes Petroleum, siedet von 150—300° und

zeigt ein spec. Gew. von 0,78—0,82. (Apparate von Engler und von Abel zur Prüfung des Petroleums auf seine Entzündungstemperatur s. Elsner: die Praxis des Chemikers (1893), S. 399 u. **401.**) Die höher siedenden Fractionen finden als Schmieröle (Vulcanöl, lubricatingoil) Anwendung; in geringer Menge werden aus ihnen auch Vaselin und Paraffin (s. unten) gewonnen.

Das kaukasische Petroleum (aus Baku) hat ein höheres spec. Gew. als das amerikanische und beginnt erst gegen 150° zu destilliren. Es enthält aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (C_6H_6 bis $C_{10}H_{14}$), ferner sog. condensirte Naphtene C_nH_{2n-8} (B. **19**, R. 672); letztere finden sich auch in den deutschen Erdölen und Braunkohlenölen (B. **20**, 595). Der in Schwefelsäure unlösliche Antheil des kaukasischen Petroleums besteht fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, den Naphtenen, die zu den Cycloparaffinen (S. 83) gehören und identisch sind mit den Hydrirungsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe: Hexahydroxylol = Octonaphten, Hexahydromesitylen = Nonnaphten (B. **16**, 1873; **18**, R. 186; **20**, 1850, R. 570).

Das galizische Petroleum steht seiner Zusammensetzung nach zwischen dem amerikanischen und dem kaukasischen (A. **220**, 188).

Das deutsche Petroleum (aus Tegernsee und Oelheim) enthält ebenfalls Benzole (mit Schwefelsäure ausziehbar) und besteht grösstentheils aus Grenzkohlenwasserstoffen und sog. Naphtenen (Krämer, B. **20**, 595). Ausserdem kommen in allen Petroleumarten auch die eigenthümlichen *Petrolsäuren* vor (Beilstein, Hdb. d. org. Ch. III. Aufl. 522).

Ganz ähnliche Producte wie aus dem amerikanischen Petroleum werden auch aus dem Theeröle abgeschieden, welches durch trockene Destillation von Cannelkohle (in Schottland) und von Braunkohle (in der Provinz Sachsen) gewonnen wird; die aus letzteren erhaltenen Brennöle führen meist den Namen Photogen und Solaröl. Ausser den flüssigen Kohlenwasserstoffen finden sich in diesen Theerölen grosse Mengen von festen Paraffinen.

Mit dem Namen Paraffin bezeichnet man gewöhnlich die höchstsiedenden (über 300°) festen Kohlenwasserstoffe, welche durch Destillation des aus Holz, Torf, Braunkohle und bituminösem Schiefer gewonnenen Theeres erhalten werden. Entdeckt wurde das Paraffin 1830 von Reichenbach im Buchenholztheer. In geringer Menge finden sie sich im amerikanischen Petroleum, in beträchtlicher Menge im Petroleum von Baku. In freiem festem Zustande bilden sie die Erdwachsarten: Ozokerit (in Galizien, Rumänien und Tscheleken, einer Insel im caspischen Meer, B. **16**, 1547), Neftigil (in Baku). Zur Reinigung werden die Rohparaffine mit conc. Schwefelsäure, welche die harzigen Bestandtheile zerstört, behandelt und dann nochmals destillirt. Ohne Destillation gebleichter Ozokerit führt den Namen Ceresin und dient als Ersatz des Bienenwachses. Leichtflüssige Paraffine, zwischen 30—40° schmelzend

werden Vaseline genannt und finden als Salbenkörper Anwendung.

In reinem Zustande bildet das Paraffin eine weisse, durchscheinende, blättrig krystallinische Masse, die in Aether und heissem Alkohol löslich ist. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Paraffinarten liegt zwischen 45° und 70°. Sie bestehen hauptsächlich aus einem Gemenge von über 300° siedenden Grenzkohlenwasserstoffen, scheinen aber auch Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} zu enthalten. In chemischer Beziehung ist das Paraffin äusserst beständig und wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Paraffin entstehen Substitutionsproducte.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. C_nH_{2n} : Olefine, Alkylene.
2. C_nH_{2n-2}: Acetylenreihe.
3. C_nH_{2n-2}: Diolefinreihe.
4. C_nH_{2n-4}: Olefinacetylenreihe.
5. C_nH_{2n-6}: Diacetylenreihe.

1. **Olefine** oder **Alkylene** C_nH_{2n}.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Sie enthalten sämmtlich zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch je 2 Affinitäten miteinander verbunden, oder wie man sich auch ausdrückt, sie enthalten eine doppelte Kohlenstoffbindung. Die Olefine addiren leicht, und zwar stets unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung, zwei einwerthige Atome oder Radicale, wodurch sie in Paraffine oder Derivate derselben übergehen.

Die Namen der Olefine werden aus den Namen der Alkoholradicale mit gleichem Kohlenstoffgehalt gebildet durch Anhängung der Endsilbe „en“: Aethylen aus Aethyl, Propylen aus Propyl. Die „Genfer Namen“ ersetzen das yl des Alkoholradicals durch „en“: [Aethen] aus Aethyl, [Propen] aus Propyl. Bei längeren Ketten ist die Stelle der doppelten Bindung durch eine zugesetzte Zahl bezeichnet (S. 48).

Die dem Kohlenoxyd CO entsprechende Wasserstoffverbindung $=CH_2$, das Methylen konnte bis jetzt so wenig wie das $-CH_3$ erhalten werden, stets verbanden sich zwei $=CH_2$-Gruppen zu Aethylen, dem ersten Glied der Reihe. Vom zweiten Glied der Reihe, dem Propylen, an sind mit den Olefinen ringförmige Kohlenwasserstoffe isomer, die sog. **Cycloparaffine** oder **cyclischen Grenzkohlenwasserstoffe:**

mit Propylen ist isomer *Trimethylen* [Cyclopropan] $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$

mit den 3 Butylenen ist isomer *Tetramethylen* [Cyclobutan] $\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}$

mit den 5 Amylenen ist z. B. isomer *Pentamethylen* [Cyclopentan] $CH_2\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH_2 - CH_2}$

mit den Hexylenen ist z. B. isomer *Hexamethylen* [Cyclohexan] Hexahydrobenzol $CH_2\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle CH_2$

mit den Heptylenen ist z. B. isomer *Suberen* Heptamethylen [Cycloheptan] $CH_2\langle{}^{CH_2 - CH_2 - CH_2}_{CH_2 - CH_2 - CH_2}$

Im chemischen Charakter stehen die Cycloparaffine den Paraffinen näher als den mit ihnen isomeren Olefinen, denn sie enthalten nur einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatome. Es fehlt ihnen meist die Additionsfähigkeit, denn eine Addition kann sich nur unter Spaltung des Ringes vollziehen. Mit ihren Abkömmlingen bilden die Cycloparaffine den Uebergang von den Fettkörpern zu den aromatischen Substanzen. Bei der Besprechung der Olefine bleiben sie ausser Betracht.

Isomerien treten bei den Olefinen erst bei dem Butylen auf, von welchem drei Modificationen denkbar und bekannt sind:

1) $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$ Butylen [Buten 1] 2) $CH_3 - CH = CH - CH_3$ Pseudobutylen [Buten 2] 3) $CH_2 = C(CH_3)_2$ Isobutylen [Methyl-propen]

Von der Formel C_5H_{10} sind fünf isomere Olefine möglich u. s. w.

Der Typus für die Olefine ist das Aethylen, das zunächst eingehend betrachtet werden soll.

Aethylen $CH_2 = CH_2$ [*Aethen*], *Elayl, ölbildendes Gas* genannt, weil es sich mit Chlor zu einem ölförmigen Körper, dem Aethylenchlorid (S. 102) verbindet. Von dieser Eigenschaft ist der Name Olefine für die homologe Reihe abgeleitet. Das Aethylen entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen, das Steinkohlenleuchtgas enthält 4—5 pCt. davon.

Bildungsweisen. 1) Aus Methylenjodid CH_2J_2 beim Erhitzen mit Cu auf 100° im Einschmelzrohr (Butlerow):

$$2CH_2J_2 + 4Cu = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2Cu_2J_2.$$

2) Durch Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorid (Tollens) und Aethylenchlorid, sowie durch Zink aus Aethylenbromid:

$$\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2Na = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2NaCl \; ; \quad \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + Zn = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + ZnBr_2.$$

3) Aus Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak:

$$\begin{matrix} CH \\ \| \! | \\ CH \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}.$$

4) Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Bromaethyl:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KBr + H_2O.$$

5) Aus Aethylschwefelsäure (S. 144) durch Erhitzen. Diese Bildungsweise wird im Laboratorium gewöhnlich zur Darstellung des Aethylens verwendet (A. **192**, 244):

$$SO_2\begin{matrix} \nearrow O\!-\!C_2H_5 \\ \searrow OH \end{matrix} = SO_4H_2 + C_2H_4.$$

6) Durch Electrolyse einer concentrirten Lösung von bernsteinsaurem Kalium (s. Aethan) (Kekulé):

$$\overbrace{\begin{matrix} CH_2\,CO_2 \\ | \\ CH_2\,CO_2 \end{matrix}}^{+}\Big|\overbrace{\begin{matrix} K \\ \\ K \end{matrix} + \begin{matrix} HO\,H \\ \\ HO\,H \end{matrix}}^{-} = \overbrace{\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2CO_2}^{+} + \overbrace{2KOH + \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix}}^{-}$$

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem süsslichem Geruch. In Wasser ist es nur wenig löslich; Alkohol und Aether lösen gegen 2 Vol. Bei 0° wird es durch den Druck von 42 Atmosphären verflüssigt. Es schmilzt bei —169°, siedet unter gew. Druck bei —105° und eignet sich zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen. Es brennt mit hellleuchtender Flamme, indem es anfangs in CH_4 und Kohle zerfällt (B. **26**, R. 9). Ein Gemenge von Aethylen und Chlor brennt angezündet mit stark russender Flamme langsam ab. Mit Sauerstoff (3 Vol.) bildet es ein heftig explodirendes Gemenge.

1) Mit Wasserstoff verbindet es sich unter Einwirkung von Platinmohr zu C_2H_6 schon bei gewöhnlicher Temperatur. 2) Von rauchender Jodwasserstoffsäure wird es unter Bildung von C_2H_5J absorbirt:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}; \qquad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + HJ = \begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

3) Mit Schwefelsäure vereinigt es sich bei 160—174° zu Aethylschwefelsäure:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + SO_2\begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow OH \end{matrix} = SO_2\begin{matrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow OH \end{matrix}$$

4) Mit Chlor und Brom verbindet es sich sehr leicht, ebenso mit in Alkohol gelöstem Jod und mit den beiden Modificationen von einfach Chlorjod (B. **26**, R. 368):

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}; \qquad \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + ClJ = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2J \end{matrix}$$

5) Mit unterchloriger Säure verbindet es sich zu dem Monochlorhydrin des Glycols. 6) Das Aethylenglycol selbst aber entsteht aus Aethylen durch vorsichtige Oxydation mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung, welches wirkt als ob sich Wasserstoffsuperoxyd an Aethylen addire:

$$\begin{array}{c}CH_2\\ \| \\ CH_2\end{array} + ClOH = \begin{array}{c}CH_2Cl\\ | \\ CH_2OH\end{array}; \qquad \begin{array}{c}CH_2\\ \| \\ CH_2\end{array} + \begin{array}{c}OH\\ | \\ OH\end{array} = \begin{array}{c}CH_2\text{-}OH\\ | \\ CH_2\text{-}OH\end{array}.$$

Die Homologen des Aethylens. Wie für das Aethylen der Aethylalkohol, so bilden für die homologen Olefine die Homologen des Aethylalkohols das Hauptausgangsmaterial.

Bildungsweisen. 1) Man lässt auf die aus den Alkoholen leicht zu erhaltenden Halogenalkyle alkoholische Kali- oder Natronlauge einwirken.

Bei dieser Reaction zerfallen die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Haloïdderivate (namentlich die Jodide) besonders leicht. Aus Isopropyljodid ist das Propylen, aus dem Jodid des norm. Butylalkohols das α-Butylen, aus dem Jodid des sec. Butylalkohols das β-Butylen und aus dem Jodid des tertiären Butylalkohols das Isobutylen gewonnen worden und ebenso viele andere. Dieselbe Umwandlung findet beim Erhitzen mit Bleioxyd statt (B. **11**, 414). Die tertiären Jodide liefern auch mit Ammoniak Olefine.

2) Man destillirt die einwerthigen Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink und Phosphorsäure- oder Borsäure-anhydrid, wobei denselben 1 Mol. Wasser entzogen wird. Dabei entstehen neben den normalen Olefinen isomere und polymere Verbindungen.

Besonders leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole. Die höheren Alkohole, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, erleiden eine derartige Zersetzung schon beim Erhitzen; so entsteht beim Destilliren des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$: Ceten $C_{16}H_{32}$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole entstehen zuerst als intermediäre Producte saure Ester der Schwefelsäure, die sog. Aetherschwefelsäuren (S. **144**), welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zerfallen (vgl. Aethylen).

Die höheren Olefine können sehr zweckmässig aus den entsprechenden Alkoholen auch durch Destillation ihrer mit den höheren Fettsäuren gebildeten Ester gewonnen werden, wobei letztere in Olefin und Säure zerfallen (B. **16**, 3018):

$$\underset{\text{Palmitinsäure-dodecylester}}{C_{16}H_{31}O.O.C_{12}H_{25}} = \underset{\text{Palmitins.}}{C_{16}H_{31}O.OH} + \underset{\text{Dodecylen.}}{C_{12}H_{24}}$$

3) Aus den Halogenadditionsproducten der Olefine durch Wegnahme des Halogens durch Metalle (s. Aethylen).

4) Durch Electrolyse der Kaliumsalze von einigen gesättigten Dicarbonsäuren (s. Aethylen).

5) Auch durch Einwirkung von Zinkalkylen auf bromsubstituirte Olefine z. B. $CH_2{=}CHBr$, welches mit $Zn(C_2H_5)_2$ das α-Butylen oder Aethylaethylen ergibt.

6) Nach der Würtz'schen Reaction (S. 78) sind ebenfalls Olefine bereitet worden.

7) Bemerkenswerth ist die Bildung von höheren Alkylenen bei der Zusammenwirkung der niederen Glieder mit tertiären Alkoholen oder Alkyljodiden. So entsteht aus tertiärem Butylalkohol und Isobutylen, unter Mitwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure, Isodibutylen (A. **189**, 65):

$$(CH_3)_3C\,OH + CH_2{:}C(CH_3)_2 = \underset{\text{Isodibutylen.}}{(CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2} + H_2O$$

Die Wirkung des $ZnCl_2$ ist auf die Bildung additioneller Verbindungen zurückzuführen z. B. vereinigen sich Trimethylaethylen und $ZnCl_2$ zu $(CH_3)_2C(ZnCl_2){:}CHCH_3(ZnCl_2)$, einer krystallisirten Verbindung, die sich mit Wasser in Dimethylaethylcarbinol mit HCl in das Chlorid des Dimethylaethylcarbinols umwandelt. Dieses Chlorid und Trimethylaethylen verbinden sich zu einem gesättigten Chlorid, welches bei der Destillation unter Abspaltung von Salzsäure in Diamylen übergeht (B. **25**, R. 865):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CCl \\ | \\ (CH_3)CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHCH_3 \\ \| \\ C(CH_3)_2\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_2CCl & CH_2{-}CH_3 \\ | & | \\ CH_3CH & \text{---}C(CH_3)_2\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{-HCl} \begin{matrix}(CH_3)_2C & CH_2{-}CH_3 \\ \| & | \\ CH_3C & \text{---}C(CH_3)_2\end{matrix} \text{ Diamylen.}$$

Beim Erhitzen von β-Isoamylen (S. 89) mit Methyljodid und Bleioxyd entsteht Tetramethylaethylen (B. **16**, 398):

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_3 + CH_3J = (CH_3)_2C{:}C(CH_3)_2 + HJ.$$

Schliesslich entstehen die Olefine, neben den Grenzkohlenwasserstoffen, bei der trockenen Destillation vieler complicirter Kohlenstoffverbindungen und sind daher im Leuchtgas und in den Theerölen enthalten (s. Aethylen).

Eigenschaften und Umwandlungen der Olefine: Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Olefine den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich; die niederen sind Gase, die mittleren aetherische Flüssigkeiten, während die höheren (von $C_{16}H_{32}$ an) feste Körper bilden. Ihre Siedepunkte liegen meistens um einige Grad höher als die der entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe.

Dagegen sind sie in ihren chemischen Eigenschaften von den Paraffinen durchaus verschieden, indem sie sich, wie wir das bei dem Aethylen erfahren haben, durch ihre Additionsfähigkeit auszeichnen. Die Olefine sind ungesättigte Verbindungen und vermögen direct zwei einwerthige Atome oder Gruppen zu binden, wobei die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. So verbinden sie sich:

1) Mit nascirendem Wasserstoff zu Paraffinen mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome (s. Aethylen).

2) Mit HCl, HBr und besonders leicht mit HJ.

An die mono- und dialkylirten Aethylene lagern sich die Halogenwasserstoffsäuren so an, dass sich das Halogen vorzugsweise mit dem Kohlenstoffatom verbindet, an dem die geringste Anzahl von Wasserstoffatomen steht. Da sich derartige mono- und dialkylsubstituirte Aethylene aus den geeigneten primären Alkoholen durch Abspaltung von Wasser darstellen lassen, so kann man mit Hilfe dieser Reactionen primäre Alkohole in secundäre, beziehungsweise tertiäre Alkohole umwandeln (vgl. S. 117).

Auch mit Fettsäuren vermögen sich die Olefine zu verbinden (B. **25**, R. 463), aber erst bei hoher Temperatur (290—300°), z. B.:

$$\underset{\text{Pentylaethylen}}{C_5H_{11}CH{=}CH_2} + CH_3CO_2H = \underset{\text{sec. Heptylacetat.}}{C_5H_{11}CH(O.CO.CH_3).CH_3}$$

3) Mit concentrirter Schwefelsäure verbinden sich die Olefine zu Alkylschwefelsäuren (s. Aethylen), eine Reaction, die man benutzen kann, um Olefine in Alkohole umzuwandeln und sie von Paraffinen zu trennen (s. S. 80).

4) Ferner verbinden sich die Olefine mit Cl_2, Br_2, J_2, ClJ zu Dihalogeniden (s. Aethylen), die man als neutrale Halogenwasserstoffsäureester von zweisäurigen Alkoholen, Glycolen, auffassen und in diese umwandeln kann.

5) Mit wässeriger unterchloriger Säure vereinigen sich die Olefine zu den sog. Chlorhydrinen, den sauren Salzsäureestern der Glycole (s. Aethylen).

6) Durch energische Oxydation werden die Olefine an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, während sie unter der Einwirkung verdünnter Permanganatlösung in Glycole übergehen (B. **21**, 1230, 3359).

Durch die drei letzten Reactionen ist man im Stande, einsäurige Alkohole in zweisäurige Alkohole (s. d.) umzuwandeln. Die Olefine spielen die Vermittlerrolle.

7) Mit N_2O_3 und N_2O_4 verbinden sich die Olefine zu sog. Nitrositen und Nitrosaten (s. diese), das sind Nitrite und Nitrate der Oxime von Oxyaldehyden und Oxyketonen. Auch Nitrosylchlorid können die Olefine addiren (B. **12**, 169).

Polymerisation der Olefine. Durch Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure, von Chlorzink, Fluorbor und anderen Substanzen erleiden viele Olefine schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisirung durch Verkettung mehrerer Molecüle. So entstehen aus dem Isoamylen C_5H_{10}: Diisoamylen $C_{10}H_{20}$, Triisoamylen $C_{15}H_{30}$ u. a. m. Aehnlich verhalten sich auch Propylen und Butylen; dagegen wird Aethylen weder durch Schwefelsäure noch Fluorbor condensirt. Die hierbei entstehenden Polymeren gehören ebenfalls in die Reihe der Olefine, sie enthalten ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar.

Die Art und Weise der Verkettung der Kohlenstoffatome bei der Polymerisation ist wahrscheinlich durch die verschiedene Structur der Alkylene beeinflusst. Die Bildung und Structur des aus dem Isobutylen unter dem Einfluss von Schwefelsäure entstehenden Isodibutylens entspricht den Formeln:

$$\underset{\text{2 Mol. Isobutylen}}{(CH_3)_2C{:}CH_2 + CH_2{:}C(CH_3)_2} = \underset{\text{Isodibutylen}}{(CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2};$$

es entsteht hierbei wahrscheinlich als Zwischenproduct tertiärer Butylalkohol, welcher sich dann mit einem zweiten Molecül Isobutylen zu Isodibutylen condensirt (vergl. S. 87).

Während das Aethylen nicht verändert wird, polymerisiren sich seine unsymmetrischen Halogen-Substitutionsproducte meist sehr leicht (s. S. 107).

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Siedepunkte der isomeren Butylene und Amylene, die am bequemsten als Alkylsubstitutionsproducte des Aethylens bezeichnet werden.

Propylen	$CH_3CH{=}CH_2$	-40^0 gasförmig.
Aethylaethylen	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	-5^0
sym. Dimethylaethylen	$CH_3CH{=}CH.CH_3$	$+1^0$
unsym. Dimethylaethylen	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	-6^0
norm. Propylaethylen α-Amylen	$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$	$+39^0$
Isopropylaethylen α-Isoamylen	$(CH_3)_2CH.CH{=}CH_2$	$+21^0$
sym. Methylaethylaethylen β-Amylen	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$	$+36^0$
unsym. Methylaethylaethylen γ-Amylen	$\begin{matrix}CH_2CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2$	$+31-32^0$
Trimethylaethylen β-Isoamylen	$(CH_3)_2C{=}CH.CH_3$	$+36^08.$

Von diesen Verbindungen besitzt das Trimethylaethylen oder β-Isoamylen eine gewisse Bedeutung, weil es zur Darstellung des sog. Amylenhydrates oder tertiären Amylalkohols (S. 131) Verwendung findet. Das β-Isoamylen bildet den Hauptbestandtheil des aus dem Fuselöl durch Behandlung mit $ZnCl_2$ entstehenden Gemenges von Olefinen (A. **190**, 332). Schüttelt man das Rohamylen in der Kälte (bei -20^0) mit Schwefelsäure, die mit $^1/_2$—1 Volum Wasser verdünnt ist, so löst sich das β-Isoamylen (und etwa vorhandenes γ-Amylen) zu Amylschwefelsäure, aus welcher mit Wasser Dimethyl-aethylcarbinol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_3$ entsteht. Das ungelöste Oel enthält hauptsächlich Pentan und α-Amylen.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Nach dieser empirischen Formel sind zwei Gruppen von Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt:

die Acetylene mit einer dreifachen Bindung,

die Allylene mit zwei doppelten Bindungen.

Die Allylene bezeichnet man auch als Diolefine. Diese Verschiedenheit der Structur äussert sich sehr deutlich in einem verschiedenen chemischen Verhalten, indem nur die Acetylene (mit

der Gruppe ≡CH), die Fähigkeit besitzen, mit Kupfer und Silber Verbindungen einzugehen, in denen der Wasserstoff der Gruppe ≡CH durch Metalle vertreten ist. Die „Genfer Namen" (S. 48) der Acetylene bildet man durch Ersatz der Endsilbe yl der Alcoholradicale mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch die Endsilbe „in".

2. Acetylene C_nH_{2n-2}.

Unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt das Acetylen, das Anfangsglied dieser Reihe eine hervorragende Stellung ein, als der einzige Kohlenwasserstoff, der durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten worden ist. Ausgezeichnet sind einige Acetylene durch ihr Polymerisationsvermögen. Sie gehen dabei in einfache aromatische Kohlenwasserstoffe über.

Acetylen [*Aethin*] CH≡CH. Das Acetylen wurde von Davy zuerst beobachtet und von Berthelot, der den Namen Acetylen einführte, genauer untersucht. 1) Die Synthese des Acetylens bewerkstelligte Berthelot, indem er den electrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugte (S. 69):

$$2C + H_2 = CH{\equiv}CH.$$

2) Aus dem Methan kann man es durch Vermittelung von $CHCl_3$ bereiten, dem man das Chlor durch glühendes Kupfer oder durch Erhitzen mit Natrium (Fittig) entzieht. Noch leichter gehen $CHBr_3$ (B. **25**, R. 108) und CHJ_3 durch Behandlung mit Silber oder Zinkstaub in Acetylen über:

$$2CH_4 \longrightarrow 2CHCl_3 \xrightarrow{Na} \begin{matrix}CH\\ |||\\ CH\end{matrix}$$

3) Im Laboratorium stellt man es aus Aethylenbromid mit alkoholischer Kalilauge dar (A. **191**, 368). Das Aethylenbromid verliert erst ein Molecül Bromwasserstoff und geht in Monobromaethylen oder Vinylbromid über, dieses verliert abermals ein Molecül Bromwasserstoff unter Bildung von Acetylen:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix} \xrightarrow{Br_2} \begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CHBr\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + KBr + H_2O$$

$$\begin{matrix}CHBr\\ \|\\ CH_2\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CH\\ |||\\ CH\end{matrix} + KBr + H_2O.$$

4) Ferner entsteht Acetylen bei der Electrolyse der Alkalisalze der beiden isomeren Dicarbonsäuren, Maleïnsäure und Fumarsäure (Kekulé A. **131**, 85).

$$\begin{matrix}CH\,CO_2K\\ \|\\ CH\,CO_2K\end{matrix} + \begin{matrix}HO\,H\\ \\ HO\,H\end{matrix} = \begin{matrix}CH\\ |||\\ CH\end{matrix} + 2CO_2 + 2KOH + \begin{matrix}H\\ |\\ H\end{matrix} \text{ (s. S. 69).}$$

5) Bemerkenswerth ist, dass sich das acetylenmonocarbonsaure Kalium und das acetylendicarbonsaure Silber beim Erwärmen mit Wasser glatt in Kohlensäure und Acetylen beziehungsweise Acetylensilber umwandeln (A. **272**, 139). Die Beständigkeit der Dicarbonsäuren wird demnach wesentlich von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome, an denen die Carboxylgruppen stehen, beeinflusst.

$$C_4O_4Ag_2 = C_2Ag_2 + 2CO_2.$$

Acetylen entsteht ferner in der Glühhitze, so beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren aus vielen Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Aether, Methan, Aethylen. Es findet sich daher im Leuchtgas, dessen eigenthümlichen Geruch es mit verursacht. Auch bei der Zersetzung von Kohlenstoffcalcium und Kohlenstoffbaryum (B. **25**, R. 850) durch Wasser wird Acetylen gebildet.

Eigenschaften: Das Acetylen ist ein Gas von unangenehmem lauchartigem Geruch, das sich bei $+1^0$ unter dem Druck von 48 Atm. verflüssigt. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether. Es brennt mit stark russender Flamme. Seine Kupferverbindung C_2Cu_2 ist roth, die Silberverbindung C_2Ag_2 (B. **25**, 1097; **26**, R. 608) ist weiss; ihre Zusammensetzung steht jedoch noch nicht ganz fest. Beide explodiren sehr heftig beim Erhitzen. Leitet man Acetylen durch die ammoniakalische Lösung von Silberchlorid, so fällt ein weisser, käsiger Niederschlag $C_2HAg,AgCl$ aus. Erhitzt man Natrium in Acetylengas, so wird Wasserstoff entwickelt und es entstehen die Natriumverbindungen C_2HNa und C_2Na_2.

Umwandlungen: Durch nascirenden Wasserstoff wird das Acetylen in C_2H_4 und C_2H_6 (S. 76) übergeführt. Mit ClH und HJ verbindet sich Acetylen zu CH_3CHCl_2 beziehungsweise CH_3CHJ_2.

Mit Chlorgas reagirt es sehr energisch unter Verpuffung. Mit $SbCl_5$ vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung, die beim Erhitzen in Dichloraethylen CHCl:CHCl und $SbCl_3$ zerfällt. Mit Brom vereinigt es sich zu $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$ (A. **221**, 138). In Berührung mit $HgBr_2$ und anderen Quecksilbersalzen verbindet sich Acetylen mit Wasser zu Aldehyd. In Berührung mit Kalilauge und Luft geht es im zerstreuten Tageslicht in Essigsäure über.

In der Rothgluth polymerisirt sich das Acetylen, indem aus drei Molecülen ein Molecül Benzol entsteht C_6H_6, einer der wichtigsten Uebergänge von den aliphatischen zu den aromatischen Verbindungen, zugleich eine Synthese des Grundkohlenwasserstoffs der aromatischen Substanzen.

Die Homologen des Acetylens. Mit den Homologen des Acetylens sind Diolefine von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer z. B.
mit $CH_3C{\equiv}CH$ Methylacetylen, Allylen: $CH_2{=}C{=}CH_2$ Allen,
mit $CH_3C{\vdots}CCH_3$ Dimethylacetylen, Crotonylen: $CH_2{:}CH.CH{:}CH_2$ Divinyl.

Analog wie das Acetylen werden die höheren Homologen desselben meist aus den Monohalogen-Substitutionsproducten und den Dihalogen-Additionsproducten der Olefine den *Olefindibromiden* durch alkoholische Kalilauge bereitet z. B. aus $CH_3CCl:CH_2$: Allylen, aus $CH_3CHBr_CHBrCH_3$: Crotonylen $CH_3C{\equiv}CCH_3$. Aus den Dibromiden der höheren Olefine sind so eine ganze Anzahl höhere homologe Acetylene dargestellt worden (B. **25**, 2243).

Bei stärkerem Erhitzen mit alkoholischem Kali erfolgt häufig eine Umlagerung des zunächst gebildeten Acetylens. So entsteht aus Aethylacetylen $C_2H_5.C{\equiv}CH$ Dimethylacetylen $CH_3.C{\equiv}C.CH_3$, aus Propylacetylen $C_3H_7.C{\equiv}CH$ entsteht Aethylmethylacetylen $C_2H_5.C{\equiv}C.CH_3$ etc. (B. **20**, R. 781). Aus unsymmetrischen entstehen symmetrischer gebaute Verbindungen.

Die umgekehrte Umlagerung erfolgt zuweilen beim Erhitzen mit metallischem Natrium: aus Aethylmethylacetylen entsteht Propylacetylen, aus Dimethylallen $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$ entsteht Isopropylacetylen etc. (B. **21**, R. 177).

Andere Bildungsreactionen des Acetylens wie die Electrolyse ungesättigter zweibasischer Säuren sind vereinzelt auch zur Gewinnung homologer Acetylene verwendet worden. So entsteht bei der Electrolyse der Alkalisalze von Mesaconsäure und Citraconsäure: Allylen.

Wie das Acetylen, so vereinigen sich seine Homologen mit nascirendem Wasserstoff zu Olefinen, die alsdann in Paraffine übergehen können. Durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen entstehen zunächst mono- und dihalogensubstituirte Olefine, die durch weitere Addition von Halogenwasserstoffen oder Halogenen sich in di-, tri- und tetrahalogen-substituirte Paraffine umwandeln.

Charakteristisch für alle monoalkylirten Acetylene ist wie für das Acetylen selbst ihre Fähigkeit, bei der Einwirkung auf ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und Kupferoxydulsalzen feste krystallinische Verbindungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure wieder die Acetylene regenerirt werden (s. u.). Es beruht hierauf ein bequemes Verfahren, die Acetylene von anderen Gasen zu trennen und rein darzustellen.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Acetylene absorbirt, wobei sich einige zu aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisiren.

Wie sich das Acetylen bei Gegenwart von $HgBr_2$ und anderen Quecksilbersalzen mit Wasser zu Aldehyd verbindet, so Allylen C_3H_4 zu Aceton C_3H_6O, Valerylen C_5H_8 zu einem Keton $C_5H_{10}O$ (B. **14**, 1540; **17**, 28). In gleicher Weise wirkt häufig auch mässig verdünnte Schwefelsäure ein (s. Allylen).

Die folgende Zusammenstellung enthält die Siedepunkte einiger Acetylene:

		Sdep.
Allylen, Methylacetylen [Propin]	$CH_3C\equiv CH$	Gas
Crotonylen, Dimethylacetylen [2-Butin]	$CH_3C\equiv CCH_3$	27—28°
Aethylacetylen [3-Butin]	$C_2H_5C\equiv CH$	18°
Methyl-aethylacetylen [3-Pentin]	$C_2H_5C\equiv C.CH_3$	55—56°
norm. Propylacetylen [4-Pentin]	$n\text{-}C_3H_7C\equiv CH$	48—49°
Isopropylacetylen [3-Methyl-1-Butin]	$(CH_3)_2CH.C\equiv CH$	28—29°

Von diesen beanspruchen das Allylen und das Crotonylen Berücksichtigung, weil sie sich in Berührung mit conc. Schwefelsäure in sym. *Trimethylbenzol* beziehungsweise *Hexamethylbenzol* umwandeln.

$$3CH_3C\equiv CH \longrightarrow C_6H_3[1,3,5](CH_3)_3\text{Mesitylen}$$
$$3CH_3C\equiv CCH_3 \longrightarrow C_6(CH_3)_6 \text{ Hexamethylbenzol.}$$

3. Diolefine C_nH_{2n-2}.

Die Diolefine vermögen keine Silber- und Kupferverbindungen zu geben, allein sie bilden mit Quecksilbersulfat und Quecksilberchlorid in wässriger Lösung Niederschläge (B. **21**, R. 185, 717). Die „Genfer Namen“ für die Diolfine sind so gebildet, dass die Zahl der doppelten Bindungen durch ein der Endsilbe „en“ vorausgehendes „di“ ausgedrückt wird z. B. [Propadiën] für sym. Allylen.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Kohlenwasserstoffen sind einige ihrer genetischen Beziehungen halber bemerkenswerth, es sind die folgenden:

1. Allen, sym. Allylen [Propadiën]	$CH_2{=}C{=}CH_2$	Gas
2. Divinyl, Erythren [1, 3-Butadiën] Pyrrolylen	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	Gas
3. Piperylen [1, 4-Pentadiën]	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	42°
4. Isopren	$CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$ (?)	34—35°
5. Diallyl [1, 5-Hexadiën]	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	59,3°
6. Conylen [1, 4-Octadiën]	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2CH_2CH_3$	126°

Das symmetrische Allylen ist durch Electrolyse von itaconsaurem Kalium erhalten worden (S. 69).

Divinyl, Erythren oder **Propylen** findet sich im comprimirten Leuchtgas und dient als Ausgangsmaterial zur Synthese des Erythrits, aus dem es durch Kochen mit Ameisensäure entsteht. Das Divinyl wird auch Pyrrolylen genannt, weil es durch Aufspaltung von Pyrrolidin oder Tetrahydropyrrol (s. d.) erhalten wurde (B. **19**, 569).

Piperylen und **Conylen** bilden sich auf analoge Weise aus Piperidin (s. d.) beziehungsweise Coniin (s. d.) wie das Pyrrolylen aus Pyrrolidin (B. **14**, 665, 710).

Isopren, ein Destillationsproduct des Kautschuks, steht in nahen Beziehungen zu den Terpenen und geht durch freiwillige Polymerisation wieder in Kautschuk über.

Diallyl ist das Einwirkungsproduct von Natrium auf Allyljodid.

4. Olefinacetylene.

Mit diesem Namen mögen die Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, die sowohl doppelt als dreifach gebundene Kohlenstoffatompaare im Mole-

cül enthalten. Eine ganze Anzahl dieser Verbindungen ist bekannt, allein keine beansprucht eine besondere Bedeutung.

5. Diacetylene C_nH_{2n-6}.

Diacetylen HC≡C–C≡CH entsteht aus Diacetylendicarbonsäure (s. d.) und ist ein Gas, das ähnlich wie Acetylen eine Silberverbindung bildet.

Mit dem Benzol isomer sind die beiden Kohlenwasserstoffe Dipropargyl und Dimethyldiacetylen.

Dipropargyl CH≡C.CH_2–CH_2.C≡CH, aus Diallyltetrabromid mit Kalilösung dargestellt, bildet eine durchdringend riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, von der sich wie vom Acetylen eine Silber- und eine Kupferverbindung ableitet. Beim Stehen verharzt es.

Dimethyldiacetylen CH_3.C≡C–C≡C–CH_3, aus Allylenkupfer erhalten, schmilzt bei 64° und siedet bei 130° (B. **20**, R. 564).

II. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Wenn in den Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome durch Halogene vertreten werden, so entstehen die sog. Halogensubstitutionsproducte.

Bei der Besprechung der Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen der gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind uns die Halogenderivate derselben auf Schritt und Tritt begegnet. Wir haben auch diejenigen Bildungsweisen dieser Halogenderivate bereits kennen gelernt, die von den Kohlenwasserstoffen ausgehen; es sind die folgenden:

1. Bildung durch directe Substitution aus Grenzkohlenwasserstoffen. Bei dem Methan (S. 75) und dem Aethan (S. 76) wurde hervorgehoben, dass diese sonst so beständigen Körper durch Chlor angegriffen werden. Für jedes Wasserstoffatom, das durch Chlor ersetzt wird, bildet sich gleichzeitig ein Molecül Chlorwasserstoff, bis sämmtlicher Wasserstoff substituirt ist. Aus Methan CH_4 wird Tetra- oder Perchlormethan CCl_4, aus Aethan C_2H_6 wird Hexa- oder Perchloraethan C_2Cl_6.

Die Einwirkung von freiem Chlor auf die Paraffine wird wie die Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff erleichtert durch Sonnenlicht (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 51), ferner durch sog. Chlorüberträger, wie einer kleinen Menge Jod, dessen Wirkung auf der Bildung und Zersetzung von JCl_3 (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 69) beruht, oder von $SbCl_5$ (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 161), das beim Erhitzen in $SbCl_3$ und Cl_2 zerfällt. Bei sehr energischer Chlorirung tritt Spaltung der Kohlenstoffketten ein (B. **8**, 1296; **10**, 801). Als Endproducte der Chlorirung entstehen CCl_4 und Hexa- oder Perchlorbenzol C_6Cl_6, während sich intermediär Perchloraethan C_2Cl_6 und Perchlormesol C_4Cl_6 bilden (B. **24**, 1011).

Brom wirkt ebenfalls unmittelbar substituirend, besonders in der Wärme, oder im Sonnenlicht, oder mit $AlBr_3$ als Ueberträger.

Ein vortrefflicher Ueberträger von Cl, Br und J ist Eisen, dessen

Wirkung auf der Bildung und Zersetzung von Ferrihalogenverbindungen beruht (A. **225**, 196; **231**, 158). Wendet man Eisen als Bromüberträger an, so geht jeder normale Grenzkohlenwasserstoff in dasjenige Bromid über, welches ebenso viel Bromatome enthält, als er selbst Kohlenstoffatome zählt (B. **26**, 2436), indem an jedes Kohlenstoffatom ein Bromatom tritt.

Jod wirkt gewöhnlich nicht substituirend, da die eventuell gebildeten Jodproducte durch zugleich entstehenden Jodwasserstoff wieder reducirt werden: $C_3H_7J + HJ = C_3H_8 + J_2$.

Lässt man aber Jod bei Gegenwart solcher Substanzen einwirken, welche HJ zu binden oder zu zersetzen vermögen, wie Jodsäure und Quecksilberoxyd, so erfolgt häufig Substitution:

$$5C_3H_8 + 2J_2 + JO_3H = 5C_3H_7J + 3H_2O$$
$$2C_3H_8 + 2J_2 + HgO = 2C_3H_7J + H_2O + HgJ_2.$$

Man erhält bei der directen Substitution meist ein Gemenge von Mono- oder Poly-Substitutionsproducten, welche durch fractionirte Destillation oder Krystallisation zu trennen sind.

2. Die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Olefine (S. 88) und Acetylene (S. 92) addiren Chlor-, Brom- und besonders leicht Jodwasserstoff. Die Wasserstoffsäure kann man in Eisessig gelöst (B. **11**, 1221) anwenden oder in conc. wässeriger Lösung.

3. Noch leichter als die Halogenwasserstoffsäuren werden die freien Halogene von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufgenommen (S. 88).

Zwei weitere Reactionen, deren Vorhandensein im Vorübergehen schon angedeutet wurde, führen von sauerstoffhaltigen aliphatischen Abkömmlingen zu Halogensubstitutionsproducten:

4. Ersatz der Hydroxylgruppen der Alkohole durch Fluor, Chlor, Brom, Jod mittelst der Halogenwasserstoffsäuren oder mittelst Chlor-, Brom- und Jodphosphor-Verbindungen (S. 97).

5. Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphorchlorürbromid oder Phosphorpentabromid auf Aldehyde und Ketone.

Eingehender werden wir diese letzteren Bildungsweisen bei den einzelnen Gruppen der Halogensubstitutionsproducte behandeln.

Umwandlungen der Halogenverbindungen. Von den Halogensubstitutionsproducten sind die Jodverbindungen am unbeständigsten, sie röthen sich leicht im Licht unter Ausscheidung von Jod. Die wasserstoffreichen Chloride und Bromide brennen mit grün gesäumter Flamme (S. 9).

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure oder Eisessig, Natriumamalgam und Wasser) können alle Halogenderivate durch allmählichen Ersatz der Halogenatome in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden (S. 75):

$$CHCl_3 + 6H = CH_4 + 3HCl.$$

Man nennt diesen Vorgang eine Rückwärtssubstitution.

Bei der Einwirkung von Aetznatron oder Aetzkali in alkoholischer Lösung werden die wasserstoffhaltigen Halogenderivate unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Verbindungen übergeführt (S 86):

$$\underset{\text{Propylbromid}}{CH_3.CH_2.CH_2Br} + KOH = \underset{\text{Propylen.}}{CH_3.CH{:}CH_2} + KBr + H_2O$$

Diese Abspaltung findet bei den Monohalogenverbindungen stets in der Weise statt, dass das Halogen den Wasserstoff des am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatomes nach sich zieht (S. 88). Eine solche Abspaltung tritt zuweilen auch beim Erhitzen ein, und scheint es, dass die primären Alkylhaloïde leichter zersetzt werden, als die secundären und tertiären.

A. Halogenparaffine.

1. Monohalogenparaffine, Alkylhaloïde $C_nH_{2n+1}X$.

Entsprechend ihrer Bildung aus den Alkoholen durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, werden die Alkylhaloïde auch als Haloïdester bezeichnet, da sie den Estern, welche durch Zusammenwirkung der Alkohole mit Sauerstoffsäuren entstehen, völlig entsprechen.

Die Auffassung der Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ als halogensubstituirte Paraffine wird durch die Namen Monochlormethan, Monochloraethan u. s. w. zum Ausdruck gebracht, während die Namen Methylchlorid, Aethylchlorid u. s. w., die man für die Monohalogen-Substitutionsproducte von Methan und Aethan bevorzugt, diese Substanzen als Halogenwasserstoffsäureester der Alkohole, also als den Metallhalogeniden entsprechende Verbindungen charakterisiren.

Bildungsweisen der Halogenalkyle. 1. *Aus Paraffinen durch Substitution.* Die Bedingungen, unter denen die Wasserstoffatome der Paraffine unmittelbar durch Halogenatome substituirt werden, sind bereits bei den allgemeinen Bildungsweisen der Halogensubstitutionsproducte abgehandelt worden. Zur Darstellungsmethode der Halogenalkyle ist die Substitutionsreaction nicht geeignet, da stets Gemische von Verbindungen und bei den höheren Gliedern der Reihe Isomere entstehen, indem das Chlor sowohl an Stelle von Wasserstoffatomen tritt, die an endständige als die an mittelständige Kohlenstoffatome gebunden sind. Aus norm. Pentan $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ entstehen: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ und $CH_3CH_2CH_2CHClCH_3$ nebeneinander. Derartige Gemische sind ungemein schwer zu trennen.

2. *Aus Olefinen durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren.* Bemerkenswerth ist hierbei, dass die Anlagerung des Halogenwasserstoffs — besonders leicht addirt sich Jodwasserstoff — so erfolgt, dass das Halogen sich mit dem der vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome vereinigt, an dem weniger Wasserstoff steht (S. 88), z. B.:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HJ} CH_3CHJ.CH_3$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{=}CH_2 \xrightarrow{HJ} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CJ.CH_3.$$

3. *Aus Alkoholen* a) *durch Halogenwasserstoffsäuren.* Die Reaction geht nicht leicht zu Ende, wenn nicht der Halogenwasserstoff in grossem Ueberschuss zur Anwendung kommt, oder das neben dem Halogenalkyl auftretende Wasser gebunden wird. Bei Methyl- und Aethylalkohol ist deshalb ein Zusatz von Chlorzink oder Schwefelsäure vortheilhaft (s. Monochlormethan S. 99).

Bei den höheren Alkoholen ist dieser Zusatz insofern von Nachtheil, als dann zunächst Olefine entstehen, an die sich der Halogenwasserstoff häufig so anlagert, dass statt des gewünschten Halogenalkyls sein Isomeres auftritt (S. 88). Dabei ist zu beachten, dass durch überschüssige Jodwasserstoffsäure die Jodide häufig reducirt werden. Man kann daher auch aus mehrsäurigen Alkoholen Jodalkyle bereiten (vgl. Isopropyljodid S. 100):

$$C_2H_4(OH)_2 + 3HJ = C_2H_5J + J_2 + 2H_2O$$
$$C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O$$
$$C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 3J_2 + 4H_2O$$
$$C_6H_8(OH)_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 5J_2 + 6H_2O$$

b) *Durch Halogenphosphorverbindungen.* Setzt man einen Alkohol mit einer Trihalogenphosphorverbindung um, z. B. Aethylalkohol mit PCl_3, PBr_3, PJ_3, so sind zwei Fälle möglich, entweder es entsteht Halogenwasserstoff und Aethylphosphorigsäureäther, oder Halogenaethyl und phosphorige Säure. Bei Anwendung von PBr_3 und PJ_3 findet die letztere Reaction statt und sie wird fast ausschliesslich zur Herstellung der Alkylbromide und Alkyljodide verwendet (siehe Aethylbromid und Aethyljodid):

$$PBr_3 + 3C_2H_5OH = 3C_2H_5Br + PO_3H_3$$
$$PJ_3 + 3C_2H_5OH = 3C_2H_5J + PO_3H_3$$

(Analog wirkt auch BJ_3 auf Aethylalkohol, B. **24**, R. 387). Die Bildung von Phosphorigsäureester tritt bei Anwendung von PBr_3 und PJ_3 ganz in den Hintergrund. Dagegen liefert PCl_3 mit Alkoholen fast nur Phosphorigsäureester und Salzsäure nach der Gleichung:

$$PCl_3 + 3C_2H_5OH = P(OC_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Leicht erfolgt die Bildung der Chloride, wenn man PCl_5 statt PCl_3 anwendet:

$$PCl_5 + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3.$$

4. *Aus Halogenalkylen oder Alkylschwefelsäuren und Halogenmetallen.* a) Bromide und Jodide können durch Erhitzen mit $HgCl_2$ in Chloride übergeführt werden:

$$2C_3H_7J + HgCl_2 = 2C_3H_7Cl + HgJ_2.$$

b) Chloride gehen durch Erhitzen mit $AlBr_3$ oder AlJ_3 oder CaJ_2 in Bromide beziehungsweise Jodide über (B. **14**, 1709; **16**, 392; **19**, R. 166):

$$3C_2H_5Cl + AlBr_3 = 3C_2H_5Br + AlCl_3.$$

c) Jodmethyl und Jodaethyl liefern mit AgFl die gasförmigen Verbindungen Fluormethyl CH_3Fl und Fluoraethyl C_2H_5Fl, die einen angenehm ätherischen Geruch besitzen und Glas nicht angreifen (B. **22**, R. 267).

d) Aethylschwefelsäure und Bromkalium destillirt, liefern Bromaethyl.

Isomerie. Isomere leiten sich erst vom Propan ab (S. 33). Die Isomerie beruht auf der verschiedenen Stellung der Halogenatome an derselben Kohlenstoffkette und vom Butan an auch auf der verschiedenen Bindungsweise der das Kohlenstoffskelett bildenden Kohlenstoffatome (s. die Tabelle S. 99).

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Halogenalkyle sind angenehm ätherisch, süsslich riechende Substanzen, die sich in Wasser kaum, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei gewöhnlicher Temperatur sind Gase: Chlormethyl, Chloraethyl und Brommethyl. Die Chloride sieden 28—20° niedriger als die Bromide und diese 34—28° niedriger als die entsprechenden Jodide (S. 99). Mit wachsendem Moleculargewicht vermindern sich die Unterschiede. Wie bei den Paraffinen, so sieden bei den Halogenalkylen von den Isomeren die normalen am höchsten; je verzweigter die Kohlenstoffkette, um so niedriger liegt der Siedepunkt.

Als Halogenwasserstoffsäureester der Alkohole sind die Halogenalkyle den Halogenmetallen vergleichbar, allein die Halogenatome setzen sich weniger leicht um, z. B. mit Silbernitrat. Am reactionsfähigsten sind die Jodide. Immerhin sind die Halogenalkyle vortrefflich geeignet, um Metalle zu ersetzen und die vorher mit Metallen verbundenen Atome mit Alkoholradicalen in Verbindung zu bringen. Besonders bemerkenswerth ist die Umsetzung mit Cyanalkalien (s. Nitrile) und den Natriumverbindungen des Acetessigesters (s. d.) und des Malonsäureesters (s. d.), beides synthetische Reactionen (S. 78) von grosser Bedeutung. Bei den Kernsynthesen der Paraffine spielen die Halogenalkyle, wie wir gesehen haben, eine wichtige Rolle (s. Aethan S. 76). Sie vermitteln ferner den Uebergang von den Paraffinen und den Olefinen zu den Alkoholen (s. d.), in welche sie sich z. B. beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd verwandeln.

Methoden zur Umwandlung der Alkohole in Aether, in geschwefelte Alkohole (Mercaptane), geschwefelte Aether (Alkylsulfide) und in zusammengesetzte Mineralsäureäther oder Ester beruhen auf der Reactionsfähigkeit der Halogenatome in den Halogenalkylen. Ebenso Methoden zur Gewinnung der Metallalkyle.

Von den vielen anderen Reactionen der Halogenalkyle möge hier nur noch auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Ammoniak und Ammoniakbasen erwähnt werden. Man ist auf diesem Weg zu den primären, secundären und tertiären Aminen und den Tetraalkylammoniumhaloïden gekommen.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Siedepunkte einiger Halogenalkyle:

Name des Alkyls	Formel	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl-	CH_3–	−24°	+4,5°	43°
Aethyl-	CH_3CH_2–	+12,5°	38°	72°
norm. Propyl- . .	$CH_3CH_2CH_2$–	44°	71°	102°
Isopropyl-	$(CH_3)_2CH$–	36,5°	59,5°	89,5°
norm. Butyl- . .	$CH_3CH_2CH_2CH_2$–	77,5°	100,4°	129,6°
Isobutyl-	$(CH_3)_2CHCH_2$–	68,5°	92°	120°
sec. Butyl- . . .	$\frac{CH_3}{C_2H_5}>C.CH_2$–	—	—	119—120°
tert. Butyl- . .	$(CH_3)_3C$–	51,5°	72°	100,3°

Monochlormethan, Methylchlorid, Chlormethyl, CH_3Cl, aus Methan oder Methylalkohol, ist ein süsslich riechendes Gas. Wasser löst davon 4 Volume, Alkohol 35 Vol.

Man gewinnt es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Methylalkohol (Holzgeist), 2 Th. Chlornatrium und 3 Th. Schwefelsäure; oder besser durch Einleiten von HCl in kochenden Methylalkohol bei Gegenwart von $ZnCl_2$ ($^1/_2$ Th.). Das Gas wird durch Kalilauge gewaschen und durch Schwefelsäure getrocknet. Das käufliche, im comprimirten Zustande in den Handel kommende Chlormethyl, welches früher zur Darstellung von Anilinfarben diente und zur Erzeugung von Kälte Anwendung findet, wird durch Erhitzen von Trimethylaminchlorhydrat $N(CH_3)_3HCl$ bereitet.

Monochloraethan, Aethylchlorid, Chloraethyl C_2H_5Cl, ist eine ätherische Flüssigkeit, die bei 12,5° siedet; spec. Gew. 0,921 bei 0°. In Wasser nur wenig löslich, mischbar mit Alkohol. Das Aethylchlorid wird aus Aethylalkohol bereitet wie das Methylchlorid aus Methylalkohol. Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise aus „Aethylwasserstoff" oder „Dimethyl" durch Einwirkung von Chlor (s. Aethan S. 76). Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (im zugeschmolzenen Rohr), schneller mit Kalilauge, giebt es Aethylalkohol. Chlor bildet im zerstreuten Tageslicht Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und weitere Substitutionsproducte, von denen C_2HCl_5 früher als *Aether anaestheticus* Anwendung fand. Bei Gegenwart von Eisen wird das Aethylchlorid durch Chlor in Aethylenchlorid umgewandelt.

Die Siedepunkte der beiden Propylchoride und dreier Butylchloride sind in der obigen Zusammenstellung mitgetheilt.

Methylbromid, *Monobrommethan,* CH_3Br, sp. Gew. 1,73 bei 0°.

Aethylbromid C_2H_5Br siedet bei 38°; sp. Gew. 1,47 bei 13°.

Zur Darstellung lässt man unter Kühlung und Umschütteln Brom (6 Th.) in ein Gemisch von rothem Phosphor (1 Th.) und 95 procentigem Alkohol (6 Th.) fliessen. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendigt.

Man destillirt das Bromaethyl ab, wäscht es erst mit etwas Sodalösung, dann mit Wasser und rectificirt das vorher mit $CaCl_2$ getrocknete Präparat.

Das Bromaethyl ist als *Aether bromatus* officinell und wird aus Aethylschwefelsäure und Bromkalium bereitet (S. 97). Es wird als Narcoticum verwendet.

Propylbromid C_3H_7Br, aus normalem Propylalkohol, siedet bei 71°, spec. Gew. 1,3520 bei 20°. **Isopropylbromid** C_3H_7Br, aus Isopropylalkohol, siedet bei 59,5°, spec. Gew. 1,3097 bei 20°. Man gewinnt es am besten durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid (B. **15**, 1904).

Beim Kochen mit Aluminiumbromid oder beim Erhitzen auf 250° geht das Normalpropylbromid in Isopropylbromid über (aber nicht vollständig, B. **16**, 391). Man kann annehmen, dass das Normalpropylbromid $CH_3.CH_2.CH_2Br$ sich zuerst in Propylen $CH_3.CH{:}CH_2$ und HBr spaltet (S. 86, 89), welches dann nach der allgemeinen Additionsregel (S. 88) mit dem Propylen Isopropylbromid $CH_3.CHBr.CH_3$ bildet. In ähnlicher Weise geht das Isobutylbromid $(CH_3)_2CH.CH_2Br$ bei 240° in Tertiärbutylbromid $(CH_3)_2CBr.CH_3$ über. Derart erklären sich auch die Umlagerungen beim Erhitzen der Alkohole mit den Halogenwasserstoffen.

Die Jodide färben sich leicht an der Luft durch Ausscheidung von Jod. Die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Jodide zerfallen beim Erhitzen leicht in Alkylene C_nH_{2n} und HJ. Ueber die spec. Volume der Alkyljodide s. A. **243**, 30.

Methyljodid CH_3J, Sdep. 43°, spec. Gew. 2,19 (0°) ist eine schwere, süsslich riechende Flüssigkeit. Mit Wasser bildet es in der Kälte ein krystallinisches Hydrat $2CH_3J + H_2O$.

Aethyljodid C_2H_5J, Sdep. 72°, spec. Gew. 0,975 (0°), 1815 von Gay Lussac entdeckt, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, wird ähnlich wie Bromaethyl dargestellt.

Propyljodid C_3H_7J, aus Propylalkohol; spec. Gew. 1,7427 bei 20°.

Isopropyljodid C_3H_7J, entsteht aus Isopropylalkohol, Propylenglycol $C_3H_6(OH)_2$ oder aus Propylen, und wird am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von Glycerin, gelbem Phosphor und Jod erhalten (A. **138**, 364):

$$C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O.$$

Es bildet sich hierbei zuerst Allyljodid $CH_2{=}CH.CH_2J$ (Seite 134), welches weiter in Propylen $CH_2{=}CH.CH_3$ und Isopropyljodid übergeführt wird. Das Isopropyljodid siedet bei 89,5°; spec. Gew. 1,7033 bei 20°.

Einige höhere Alkylhaloïde werden bei den entsprechenden Alkoholen erwähnt werden.

2. Dihalogenparaffine $C_nH_{2n}X_2$.

Die Dihalogenparaffine enthalten die beiden Halogenatome entweder mit einem oder mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden. Bei gleicher Kohlenstoffkette beruhen die Isomerie-

verhältnisse der Dihalogenparaffine auf der Stellung der Halogenatome.

Bildungsweisen: 1. Durch Addition der Halogene an Olefine entstehen ausschliesslich Verbindungen, in welchen die Halogenatome mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind; man bezeichnet sie gewöhnlich als Olefinhaloïde:

$$\begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + Cl_2 = \begin{array}{c}CH_2Cl\\ |\\ CH_2Cl\end{array}; \quad \begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + Br_2 = \begin{array}{c}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{array}; \quad \begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} + J_2 = \begin{array}{c}CH_2J\\ |\\ CH_2J\end{array}$$

Aethylenchlorid (A. 168, 64) Aethylenbromid Aethylenjodid.

Man lässt entweder gasförmiges Chlor, oder $SbCl_5$, letzteres unter Erwärmen auf Olefine einwirken. Das Jod verwendet man in alkoholischer Lösung. Bei der Verbindung der Olefine mit freiem Brom findet eine beträchtliche Erwärmung statt.

2. Aus Paraffinen beziehungsweise Monohalogenparaffinen durch Substitution (s. S. 94):

$$\begin{array}{c}CH_2Br\\ |\\ CH_3\end{array} + Br_2(AlBr_3) = \begin{array}{c}CHBr_2\\ |\\ CH_3\end{array} + HBr$$

$$\begin{array}{c}CH_2Cl\\ |\\ CH_3\end{array} + Cl_2(Fe) = \begin{array}{c}CH_2Cl\\ |\\ CH_2Cl\end{array} + HCl.$$

3. Aus Polyhalogensubstitutionsproducten durch „Rückwärtssubstitution“, also durch Reduction:

$$CHCl_3 + 2H \text{ (aus Zn und HCl)} = CH_2Cl_2 + HCl$$
$$CHJ_3 + HJ \text{ (conc. Lösung bei 130}^0\text{)} = CH_2J_2 + J_2.$$

Zweckmässiger reducirt man Jodoform mit arseniger Säure und Natronlauge zu Methylenjodid (Klinger).

4. a) Aus monohalogensubstituirten Olefinen durch Addition von einem Molecül Halogenwasserstoff; b) aus Acetylenen durch Addition von zwei Molecülen Halogenwasserstoff:

$$\begin{array}{c}CHBr\\ \|\\ CH_2\end{array} \begin{array}{l}\xrightarrow{\text{conc. HBr}} \begin{array}{c}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{array}\\ \\ \xrightarrow[\text{verd. HBr}]{} \begin{array}{c}CHBr_2\\ |\\ CH_3\end{array}\end{array}; \quad \begin{array}{c}CH_2Br\\ |\\ CH\\ \|\\ CH_2\end{array} \xrightarrow{HBr} \begin{array}{c}CH_2Br\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_2Br\end{array} \text{ und wenig } \begin{array}{c}CH_2Br\\ |\\ CHBr\\ |\\ CH_3\end{array}$$

Allylbromid Trimethylenbromid Propylenbromid.

$$\begin{array}{c}CH\\ |||\\ CH\end{array} + 2HJ = \begin{array}{c}CHJ_2\\ |\\ CH_3\end{array}; \quad \begin{array}{c}CH\\ |||\\ C\\ |\\ CH_3\end{array} \xrightarrow{2HCl} \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CCl_2\\ |\\ CH_3\end{array} \text{ und } \begin{array}{c}CH_2Cl\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH_3\end{array}$$

5. Einwirkung von Phosphorpentahaloïden a) auf Aldehyde und b) auf Ketone („Aldehydhaloïde“ und „Ketonhaloïde“).

$$\begin{array}{c}CHO\\ |\\ CH_3\end{array} + PCl_3Br_2 = \begin{array}{c}CHBr_2\\ |\\ CH_3\end{array} + POCl_3; \quad \begin{array}{c}CHO\\ |\\ CH_3\end{array} \xrightarrow{PCl_5} \begin{array}{c}CHCl_2\\ |\\ CH_3\end{array}$$

(in Form von Paraldehyd s. d.) Aethylidenbromid Aldehydbromid Aethylidenchlorid.

$$\frac{CH_3}{CH_3}>CO + PCl_5 = \frac{CH_3}{CH_3}>CCl_2 + POCl_3$$

Chloracetol
Acetonchlorid.

6. Die Dihalogenparaffine kann man auch als die Halogenwasserstoffsäureester zweisäuriger Alkohole oder Glycole (s. d.) auffassen. Diese Auffassung findet eine experimentelle Grundlage in der Bildung von Olefinhaloïden aus Glycolen mittelst conc. Halogenwasserstoffsäure in der Wärme (B. **20**, R. 706):

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 2HBr = \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array} + 2H_2O$$

Trimethylenglycol Trimethylenbromid.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die einfachen Dichlor- und Dibromparaffine sind unzersetzt flüchtig, die Jodverbindungen zersetzen sich leicht am Licht und bei der Destillation $CH_2J_CH_2J = CH_2{=}CH_2 + J_2$. Die Methan- und Aethanderivate besitzen einen angenehmen, süsslichen Geruch. Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelzpunkte (Sm.), Siedepunkte (Sdep.) und specifische Gewichte (D) der Dihalogenparaffine mit ein, zwei und drei Kohlenstoffatomen.

Name	Formel	Sm.	Sdep.	D
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	—	41°	1,36 bei 0°
„ bromid	CH_2Br_2	—	81°	2,49 „ 0°
„ jodid	CH_2J_2	+4°	182°	3,34
Aethylenchlorid symm. Dichloraethan	$CH_2Cl_CH_2Cl$	—	84°	1,25 bei 20°
Aethylenbromid	$CH_2Br_CH_2Br$	+9°	131°	2,18 „ 20°
Aethylenjodid	$CH_2J_CH_2J$	+81°	zers. sich	—
Aethylidenchlorid uns. Dichloraethan	CH_3CHCl_2	—	57,7°	1,17 bei 20°
Aethylidenbromid	CH_3CHBr_2	—	110,5°	2,08 „ 20°
Aethylidenjodid	CH_3CHJ_2	—	178° u. Z.	2,84 „ 0°
Propylenchlorid	$CH_2Cl_CHCl_CH_3$	—	97°	1,16 bei 14°
Propylidenchlorid	$CH_3CH_2CHCl_2$	—	84—87°	1,14 „ 10°
Chloracetol Acetonchlorid	$CH_3CCl_2CH_3$	—	69—70°	1,83 „ 16°
Trimethylenchlorid	$CH_2Cl.CH_2CH_2Cl$	—	119°	1,20 „ 15°
Trimethylenbromid	$CH_2Br.CH_2.CH_2Br$	—	164°	2,01 „ 0°

Das Aethylenchlorid, das sog. „Oel der holländischen Chemiker" wurde von den vier Holländern Deiman, Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt.

Das Aethylenbromid fand Balard der Entdecker des Broms 1826.

Die Umwandlungen der Dihalogenparaffine führen zu den Verbindungen zurück, aus denen sie erhalten werden können.

1. Durch Natrium entstehen aus Dihalogenparaffinen Olefine:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{2Na} \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$$

Bemerkenswerth ist die Bildung von *Trimethylen* aus Trimethylenbromid und Natrium oder Zink:

$$CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2Br \\ \diagdown CH_2Br \end{matrix} + 2Na = CH_2\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} + 2NaBr.$$

2. Durch nascirenden Wasserstoff gehen die Dihalogenparaffine wie die Monohalogenparaffine in Paraffine zurück. Umkehr der Substitution: „Rückwärtssubstitution" (S. 95).

3. Mit alkoholischem Kali erwärmt, gehen die Dihalogenparaffine unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Monohalogenolefine und Acetylene über:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + KBr + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2KBr + 2H_2O$$

4. Die „Aldehydhaloïde" und die „Ketonhaloïde" lassen sich in die Aldehyde und Ketone zurückverwandeln:

$$\begin{matrix} CHCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O\ 100^0} \begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}; \quad (CH_3)_2CCl_2 \xrightarrow{H_2O\ 100^0} (CH_3)_2CO.$$

5. Durch geeignete Reagentien lassen sich Dihalogenparaffine in die entsprechenden Glycole (s. diese) oder deren Ester umwandeln:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \xrightarrow{H_2O\ 100^0} \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}; \quad \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} NaO.COCH_3 \\ NaO.COCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2O.COCH_3 \\ | \\ CH_2O.COCH_3 \end{matrix} + 2NaBr$$

3. Tri-, Tetra-, Penta- und Hexahalogenparaffine.

a. Polyhalogenmethane.

Die Trihalogenmethane: 1. Trichlormethan oder Chloroform,
2. Tribrommethan oder Bromoform,
3. Trijodmethan oder Jodoform

stehen in so inniger Beziehung zur Ameisensäure, dass sie im Anschluss an diese Säure besprochen werden sollen, um so mehr, als auch ihre wichtigsten Bildungsweisen auf Reactionen beruhen, für welche die anderen Halogenparaffine keine Analogien bieten.

Tetrahalogenmethane, Perhalogenmethane, Tetrahalogenkohlenstoffe.

Tetrafluormethan, Tetrafluorkohlenstoff CFl_4, ist ein farbloses, durch Druck verdichtbares Gas. Bemerkenswerth ist, dass das CFl_4 zu den

wenigen Kohlenstoffverbindungen gehört, die man unmittelbar aus den Elementen darstellen kann. Fein zertheilter Kohlenstoff, z. B. Lampenruss, verbindet sich mit Fluor unter Licht- und Wärmeentwicklung zu CFl_4.

Tetrachlormethan CCl_4, Sdep. 76—77°, spec. Gew. 1,631 (0°). *Vierfach-Chlorkohlenstoff*, entsteht: 1) bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Chloroform im Sonnenlicht oder unter Zusatz von Jod; 2) beim Durchleiten eines Gemenges von Chlor mit Schwefelkohlenstoffdämpfen durch eine glühende Röhre; 3) beim Behandeln von CS_2 mit S_2Cl_2 und kleinen Mengen Eisen: $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$ (R. R. P. 72999).

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Bei —30° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. CCl_4 ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele Substanzen und wird technisch dargestellt. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, zersetzt es sich nach der Gleichung: $CCl_4 + 6KOH = CO_3K_2 + 3H_2O + 4KCl$.

CCl_4 steht in einem ähnlichen Verhältniss zur Kohlensäure, wie $HCCl_3$ zur Ameisensäure. Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zersetzt es sich unter Bildung von C_2Cl_4 und C_2Cl_6. Diese Reaction ist bemerkenswerth, weil sie, wie wir bei der Essigsäure (s. d.) erfahren werden, eine Rolle spielt bei der ersten Synthese dieser am längsten bekannten Säure. Mit Phenolen und Natronlauge erwärmt, liefert Tetrachlorkohlenstoff: *Phenolcarbonsäuren* (s. d.).

Tetrabrommethan CBr_4, Schmp. 92,5°, Sdep. 189°, durch Einwirkung von Bromjod auf Bromoform oder Schwefelkohlenstoff erhalten, krystallisirt in glänzenden Tafeln.

Tetrajodmethan, *Jodkohlenstoff* CJ_4, wird durch Erhitzen von CCl_4 mit Aluminiumjodid erhalten (S. 97). Es krystallisirt aus Aether in dunkelrothen, regulären Octaëdern, vom spec. Gew. 4,32 bei 20°. Zersetzt sich leicht an der Luft, namentlich beim Erwärmen in CO_2 und Jod.

b. **Polyhalogenaethane.** Die folgende Zusammenstellung enthält die Siedepunkte der bekannten Poly-Chlor- und -Bromaethane.

Name	Formel	Sm.	Sdep.	Formel	Sm.	Sdep.
Vinyltrichlorid β-Trichloraethan	$CH_2Cl.CHCl_2$	—	114°	$CH_2Br.CHBr_2$	—	187—188°
Aethenyltrichlorid α-Trichloraethan, Methylchloroform	$CH_3.CCl_3$	—	74,5°	—	—	—
Acetylentetrachlorid symmetrisch	$CHCl_2.CHCl_2$	—	147°	$CHBr_2.CHBr_2$	—	102° (12 mm)
Acetylidentetrachlorid unsymmetrisch	$CH_2Cl.CCl_3$	—	129-130°	$CH_2Br.CBr_3$	—	10,5° (13,5 mm)
Pentachloraethan	$CHCl_2.CCl_3$	—	159°	$CHBr_2.CBr_3$	54°	zers. sich
Perchloraethan	$CCl_3.CCl_3$	187°	subl.	$CBr_3.CBr_3$	zers. sich bei 200—210° ohne zu schmelzen.	

Ueber die Beziehungen zwischen Siedepunkten und specifischen Volumen halogensubstituirter Aethane s. B. **15**, 2559. Ueber das Brechungsvermögen gebromter Aethane s. Z. phys. Ch. **2**, 236.

Die Bildungsweisen und Umsetzungen der polyhalogensubstituirten Aethane hängen auf das Engste zusammen mit den Bildungsweisen und Umsetzungen der halogensubstituirten Aethylene und Acetylene, über die im nächsten Abschnitt (S. 106) eine schematische Uebersicht gegeben wird. Hier soll nur hervorgehoben werden, dass durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Aethylchlorid und Aethylidenchlorid zunächst das

Methylchloroform oder **α-Trichloraethan** CH_3CCl_3 neben *Vinyltrichlorid* $CH_2Cl.CHCl_2$ entsteht. Es ist eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Mit Kalilauge erhitzt bildet es essigsaures Kalium:

$$CH_3.CCl_3 + 4KOH = CH_3.CO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

Mit Natriumalkoholat entsteht der Orthoessigsäuretriaethylester $CH_3.C(O.C_2H_5)_3$. Das Methylchloroform steht zur Essigsäure in demselben Verhältniss, wie das Chloroform zur Ameisensäure.

Bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf Trichloraethan entstehen: $CH_2Cl.CCl_3$, $CHCl_2.CCl_3$, Perchloraethan $CCl_3.CCl_3$. $CHCl_2.CHCl_2$ bildet sich aus Dichloraldehyd mit Phosphorpentachlorid (B. **15**, 2563).

Perchloraethan C_2Cl_6, sog. *Dreifach-Chlorkohlenstoff*, bildet eine krystallinische, kampherartig riechende Masse, vom spec. Gew. 2,01. Es schmilzt bei 187—188° (corr.). Bei gew. Druck sublimirt es, da sein kritischer Druck (Anorg. Ch., 7. Aufl., 254) über 760 mm liegt; unter einem Druck von 776,7 mm siedet es bei 185,5°. Beim Leiten der Dämpfe durch eine rothglühende Röhre zerfällt es in Cl_2 und *Perchloraethylen.*

α-Tribromaethan $CH_3.CBr_3$ ist noch nicht erhalten worden.

Acetylentetrabromid $CHBr_2.CHBr_2$ aus Acetylen und Brom, geht mit Zinkstaub in Alkohol behandelt in Acetylendibromid (A. **221**, 141), mit Benzol und $AlCl_3$ in *Anthracen* über (s. d.).

Perbromaethan C_2Br_6 ist ein farbloser krystallinischer Körper, der in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Bei 200° zerfällt es in Br_2 und **Perbromaethylen** C_2Br_4.

Für das dreifach substituirte Propan $C_3H_5X_3$ sind 5 Structurfälle möglich. Die wichtigsten unter diesen Derivaten sind die von der Structur $CH_2X.CHX.CH_2X$, welche dem Glycerin $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$ entsprechen und im Anschluss an dasselbe abgehandelt werden.

Man kennt auch zahlreiche halogensubstituirte Paraffine, die in demselben Molecül verschiedene Halogene nebeneinander enthalten.

B. Halogensubstitutionsproducte der Olefine und der Acetylene.

1. Halogenolefine.

Die Halogensubstitutionsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können meist nicht durch unmittelbare Einwirkung der Halogene erhalten werden, da hierbei Additionsproducte entstehen (S. 101). Sie bilden sich bei gemässigter Einwirkung alkoholischer Kalilösung oder von Ag_2O auf disubstituirte Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}X_2$, namentlich leicht auf die Additionsproducte der Olefine:

$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + KOH = \underset{\text{Monochloraethylen.}}{C_2H_3Cl} + KCl + H_2O.$$

Bei stärkerer Einwirkung von alkoholischem Kali gehen sie in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe über (S. 90). Als ungesättigte Verbindungen verbinden sie sich direct mit den Halogenen, wie auch mit den Halogenwasserstoffen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \Vert \\ CHBr \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix}$$

Durch diese Reactionen wird das Aethylen der Ausgangspunkt für die Gewinnung fast sämmtlicher halogensubstituirter Aethane und Aethylene, sowie für die Darstellung des Acetylens.

Das nachfolgende Schema veranschaulicht den genetischen Zusammenhang, in dem die bromsubstituirten Aethane mit dem Aethylen, den bromsubstituirten Aethylenen und dem Acetylen durch Bromanlagerung und Bromwasserstoffabspaltung stehen:

		$CH_2{=}CH_2$	—+HBr→ ↘ $+Br_2$	$CH_3.CH_2Br$
$CH{\equiv}CH$	←—HBr—	$CH_2{=}CHBr$	←—HBr— ↘ $+Br_2$	$CH_2Br.CH_2Br$
↓ Br_2 $CHBr{=}CHBr$		$CH_2{=}CBr_2$	←—HBr— ↘ $+Br_2$	$CH_2Br.CHBr_2$
↓ Br_2 $CHBr_2.CHBr_2$	—HBr ↓	$CHBr{=}CBr_2$	←—HBr— ↘ $+Br_2$	$CH_2Br.CBr_3$
$CH{\equiv}CBr$ ←		$CBr_2{=}CBr_2$	←—HBr— ↘ $+Br_2$	$CHBr_2.CBr_3$
				$CBr_3.CBr_3$

Die beiden Verbindungen $CH_2{=}CHCl$, *Vinylchlorid*, und $CH_2{=}CHBr$, *Vinylbromid*, entstehen aus Aethylenchlorid und Aethylenbromid durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und gehen durch weitere Behand-

lung mit Kalilauge in Acetylen über. Die Gruppe: $CH_2{=}CH{-}$ wird „**Vinyl**" genannt.

Die Tabelle enthält die Siedepunkte der **gechlorten** und **gebromten** **Aethylene:**

	Formel	Sdep.	Formel	Sdep.
Vinylchlorid, Monochloraethylen	$CH_2{=}CHCl$	-18^0	$CH_2{=}CHBr$	$+16^0$
Acetylendichlorid, symm. Dichloraethylen .	$CHCl{=}CHCl$	$+55^0$	$CHBr{=}CHBr$	110^0
Acetylidendichlorid, uns. Dichloraethylen .	$CH_2{=}CCl_2$	$+37^0$	$CH_2{=}CBr_2$	91^0
Trichloraethylen	$CHCl{=}CCl_2$	88^0	$CHBr{=}CBr_2$	164^0
				Schmp.
Tetrachloraethylen, Perchloraethylen . .	$CCl_2{=}CCl_2$	121^0	$CBr_2{=}CBr_2$	53^0
Tetrajodaethylen (B. **26**, R. 289)			$CJ_2{=}CJ_2$	192^0

Ueber Siedepunktsbeziehungen zwischen gebromten Aethanen und Aethylenen s. A. **221**, 156. Die unsymmetrischen Verbindungen $CH_2{=}CHCl$, $CH_2{=}CHBr$, $CH_2{=}CCl_2$ und $CH_2{=}CBr_2$ polymerisiren sich leicht (B. **12**, 2076). $CH_2{=}CBr_2$ und $CHBr{=}CBr_2$ liefern mit Sauerstoff $CH_2Br{-}COBr$ Bromacetylbromid beziehungsweise $CHBr_2{-}COBr$ Dibromacetylbromid (B. **16**, 2918; **21**, 3356). Ueber die Wirkung von $AlCl_3$ auf polygebromte Aethane und Aethylene bei Gegenwart von Benzol s. A. **235**, 150, 299.

Ueber die Addition von Jod an Acetylene s. B. **26**, R. 18, 19.

Vom **Propylen** $CH_3{-}CH{=}CH_2$ leiten sich 3 verschiedene Monohalogenproducte ab:

1) $CH_3{-}CH{=}CHX$ — α-Derivate; 2) $CH_3{-}CX{=}CH_2$ — β-Derivate; 3) $CH_2X{-}CH{=}CH_2$ — γ-Derivate.

1) Die α-Derivate $CH_3.CH{:}CHX$ entstehen aus den Propylidenderivaten $CH_3.CH_2.CHX_2$ (aus Propylaldehyd, S. 101) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung.

2) Die β-Derivate $CH_3.CX{:}CH_2$ werden in reinem Zustande aus den vom Aceton sich ableitenden Halogenproducten $CH_3.CX_2.CH_3$ (S. 102) erhalten.

3) Die γ-Derivate des Propylens $CH_2X{-}CH{=}CH_2$ werden als **Allylhaloïde** bezeichnet, da sie dem Allylalkohol $CH_2{:}CH.CH_2.OH$ entsprechen. Sie werden später im Anschluss an den Allylalkohol abgehandelt.

2. Halogenacetylene.

Monochloracetylen C_2HCl ist aus Dichlorarcylsäure $CCl_2{=}CH.CO_2H$ mit Barythydrat erhalten worden und bildet ein explosives Gas (A. **203**, 88; B. **23**, 3783).

Bromacetylen C_2HBr, aus Acetylendibromid durch alkoholisches Kali entstehend, ist ein an der Luft sich entzündendes Gas.

Jodacetylen C_2HJ entsteht aus Jodpropargylsäure durch Kochen des Baryumsalzes mit Wasser (B. **18**, 2274).

Dijodacetylen C_2J_2 entsteht durch Einwirkung von Jod auf Acetylensilber, schmilzt bei 78^0 unter Zersetzung.

Die Halogenacetylene polymerisiren sich weit leichter als das Acetylen (s. S. 91) selbst und zwar sind die Producte zum Theil Benzolabkömmlinge:

$3CH{\equiv}CBr = C_6H_3Br_3$ (Tribrombenzol); $3CH{\equiv}CJ = C_6H_3J_3$ (Trijodbenzol); $3CJ{\equiv}CJ = C_6J_6$ (Hexajodbenzol).

Im Anschluss an die Halogenacetylene sei das **Perchlormesol** C_4Cl_6 erwähnt, welches häufig bei Perchlorirungsreactionen auftritt. Es schmilzt bei 39° und siedet bei 284° (B. **10**, 804).

Die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge der Methankohlenwasserstoffe.

Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Halogensubstitutionsproducten lernten wir die einfachsten Arten der Verkettung der Kohlenstoffatome kennen. Nach den Halogensubstitutionsproducten leiten wir zunächst die sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche die weitere Grundlage für die Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen abgeben, von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ab, indem wir uns vorstellen, dass Wasserstoff durch den einwerthigen Wasserrest oder die Hydroxylgruppe: –O–H ersetzt wird.

Entweder verbindet sich mit je einem Kohlenstoffatom nur je ein Hydroxyl, oder es verbinden sich mit demselben Kohlenstoffatom mehrere Hydroxylgruppen.

Im ersteren Falle entstehen die Alkohole, neutrale dem Wasser in mancher Hinsicht nahestehende Verbindungen. Nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Hydroxylgruppen theilt man die Alkohole in ein-, zwei-, drei- und mehrwerthige Alkohole ein, weil in den Alkoholen mit einem Hydroxyl ein einwerthiges Radical, in den Alkoholen mit zwei Hydroxylen ein zweiwerthiges Radical u. s. w. mit den Wasserresten verbunden ist. Der einfachste einwerthige Alkohol enthält demnach ein Kohlenstoffatom, der einfachste zweiwerthige Alkohol zwei Kohlenstoffatome u. s. w., wie es die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

CH_4	$CH_3.OH$	*Methylalkohol*, einfachster einwerthiger Alkohol.
CH_3 | CH_3	$CH_2.OH$ | $CH_2.OH$	*Aethylenglycol*, einfachster zweiwerthiger Alkohol.
CH_3 | CH_2 | CH_3	CH_2OH | $CHOH$ | CH_2OH	*Glycerin*, einfachster dreiwerthiger Alkohol.
CH_3 | CH_2 | CH_2 | CH_3	CH_2OH | $CHOH$ | $CHOH$ | CH_2OH	*Erythrit*, einfachster vierwerthiger Alkohol.

$$\begin{array}{ll} CH_3 & CH_2OH \\ | & | \\ CH_2 & CHOH \\ | & | \\ CH_2 & CHOH \\ | & | \\ CH_2 & CHOH \\ | & | \\ CH_3 & CH_2OH \end{array}$$ *Arabit,* einfachster fünfwerthiger Alkohol.

$$\begin{array}{ll} CH_3 & CH_2OH \\ | & | \\ CH_2 & CHOH \\ | & | \\ CH_2 & CHOH \\ | & | \\ CH_2 & CHOH \\ | & | \\ CH_2 & CHOH \\ | & | \\ CH_3 & CH_2OH \end{array}$$ *Mannit,* einfachster sechswerthiger Alkohol.

Oder es werden in Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome, die an demselben Kohlenstoffatom stehen durch $-OH$ Gruppen ersetzt. Dann tritt, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit seltenen Ausnahmen eine Abspaltung von Wasser ein und Sauerstoff bindet sich doppelt mit Kohlenstoff.

Dabei sind folgende Möglichkeiten gegeben. Zwei Hydroxylgruppen ersetzen zwei Wasserstoffatome an einer endständigen CH_3-Gruppe, oder an einer mittelständigen CH_2-Gruppe; drei Hydroxylgruppen ersetzen drei Wasserstoffatome einer endständigen CH_3-Gruppe; stets findet Abspaltung von Wasser statt z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \quad \left(\begin{array}{l} C{\overset{\diagup O-H}{-O-H}}_{\diagdown H} \\ | \\ CH_3 \end{array}\right) \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} C{\overset{\diagup\!\!\diagup O}{}}_{\diagdown H} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \left(\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{\overset{\diagup O-H}{}}_{\diagdown O-H} \\ | \\ CH_3 \end{array}\right) \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \left(\begin{array}{l} C{\overset{\diagup O-H}{-O-H}}_{\diagdown O-H} \\ | \\ CH_3 \end{array}\right) \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} C{\overset{\diagup O-H}{}}_{\diagdown\!\!\diagdown O} \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Es entstehen drei neue Klassen sauerstoffhaltiger Verbindungen:

1) Körper, welche die Gruppe $-C{\overset{\diagup\!\!\diagup O}{}}_{\diagdown H}$ enthalten: **Aldehyde**; man nennt die Gruppe $-C{\overset{\diagup\!\!\diagup O}{}}_{\diagdown H}$ die Aldehydogruppe.

2) Körper, welche die Gruppe $=C=O$ an zwei Kohlenstoffatome

gebunden enthalten: **Ketone**; man nennt die Gruppe $=CO$ die Ketogruppe.

3) Körper, welche die Gruppe $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O-H}{\diagdown O}$ enthalten: **Carbonsäuren**; man nennt die Gruppe $-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O-H}{\diagdown O}$ die Carboxylgruppe.

Während die Alkohole, Aldehyde und Ketone neutrale Körper sind, sind die Carbonsäuren ausgesprochene Säuren, die Salze bilden, wie die Mineralsäuren.

Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren sind mit den einsäurigen Alkoholen genetisch auf das Engste verknüpft, sie sind die Oxydationsproducte von Alkoholen und werden im Anschluss an die Alkohole und deren Umwandlungsproducte in der entwickelten Reihenfolge abgehandelt. In derselben Weise leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren ab. Wir werden im Allgemeinen die ungesättigten Verbindungen im Anschluss an die ihnen entsprechenden gesättigten abhandeln; also nach den gesättigten Alkoholen die ungesättigten Alkohole, nach den gesättigten Aldehyden die ungesättigten u. s. w.

Ebenso schliessen sich an die zwei-, drei- und mehrwerthigen Alkohole zahlreiche Reihen von Oxydationsproducten an, welche dieselben sauerstoffhaltigen Atomgruppen enthalten, wie die einwerthigen Alkohole und deren Oxydationsproducte, nur gleichzeitig mehrere in demselben Molecül. Die Mannigfaltigkeit wächst rasch; von den zweiwerthigen Alkoholen oder Glycolen lassen sich bereits, wie wir später sehen werden, neun Klassen von Oxydationsproducten ableiten.

III. Einwerthige Verbindungen.

Die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte: Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren.

1. Einwerthige Alkohole.

Die einwerthigen Alkohole enthalten **eine** Hydroxylgruppe OH. Der zweiwerthige Sauerstoff verbindet das einwerthige Alkoholradical mit Wasserstoff: $CH_3.O.H$, Methylalkohol. Dieser Alkoholwasserstoff zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohole durch Säureradicale ersetzt zu werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder **Ester** entstehen, welche den Mineralsalzen entsprechen:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5.OH} + NO_2.OH = \underset{\substack{\text{Salpetersäure-aethylester}\\ \text{oder Aethylnitrat.}}}{C_2H_5.O.NO_2} + H_2O$$

Der Alkoholwasserstoff kann ferner auch durch Alkyle und durch Alkalimetalle vertreten werden:

$C_2H_5.O.CH_3$ Aethylmethylaether — $C_2H_5.ONa$ Natriumaethylat.

Structur der einwerthigen Alkohole. Die möglichen Isomerien der Alkohole lassen sich leicht von den Kohlenwasserstoffen ableiten und entsprechen ganz den Isomerien der Monohalogen-substitutionsproducte (S. 98). Für die ersten zwei Glieder der Grenzalkohole ist nur je ein Structurfall möglich:

$CH_3.OH$ Methylalkohol — $CH_3.CH_2.OH$ Aethylalkohol.

Vom Propan $CH_3.CH_2.CH_3$ leiten sich zwei Isomere ab:

$CH_3.CH_2.CH_2.OH$ Propylalkohol und $CH_3.CH(OH).CH_3$ Isopropylalkohol.

Der Formel C_4H_{10} (S. 32) entsprechen zwei Isomere:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ Normalbutan und $CH(CH_3)_3$; Isobutan

von jedem leiten sich zwei isomere Alkohole ab:

$$\begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CH_2.OH\end{cases} \text{ und } \begin{cases}CH_3\\CH_2\\CH.OH\\CH_3\end{cases} \qquad CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\-CH_2.OH\\\diagdown CH_3\end{matrix} \text{ und } C(OH)\begin{matrix}\diagup CH_3\\-CH_3\\\diagdown CH_3\end{matrix}$$

Prim. Butylalkoh. Secund. Butylalkoh. Prim. Isobutylalkoh. Tert. Isobutylalkoh.

Eine sehr anschauliche Art der Formulirung der Alkohole hat Kolbe 1860 in die Wissenschaft eingeführt (A. **113**, 307; **132**, 102). Kolbe betrachtete sämmtliche Alkohole als Derivate des Methylalkohols, für den er den Namen *Carbinol* vorschlug und verglich die Alkohole, welche durch Ersetzung der nicht mit Sauerstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale entstehen, mit den durch Ersatz der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkoholradicale entstehenden primären, secundären und tertiären Aminen (s. diese). Auf Grund dieser Auffassung sagte Kolbe die Existenz secundärer und tertiärer Alkohole voraus, deren erste Vertreter auch kurze Zeit darauf entdeckt wurden. Durch Ersetzung eines Wasserstoffatoms im Carbinol durch Alkyle (S. 72) entstehen die primären Alkohole:

$$C\begin{cases}CH_3\\H\\H\\OH\end{cases} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2.OH\end{matrix} \qquad C\begin{cases}C_2H_5\\H\\H\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_5\\|\\CH_2.OH\end{matrix}$$

Methylcarbinol oder Aethylalkohol — Aethylcarbinol oder Propylalkohol.

Wenn die ersetzende Gruppe normale Structur (S. 32) besitzt, so heissen die primären Alkohole normale. In den primären Alkoholen ist das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoff-

atom noch mit 2 Wasserstoffatomen verbunden, sie enthalten die Gruppe $-CH_2.OH$. Sie können daher durch Oxydation in Aldehyde (welche die einwerthige Gruppe $-CHO$ enhalten) und in Säuren (mit der Carboxylgruppe $-CO_2H$) übergehen (S. 110):

$$\underset{\text{Prim. Alkohol}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}} \text{ gibt } \underset{\text{Aldehyd}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix}} \text{ und } \underset{\text{Säure.}}{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}}$$

Durch Ersetzung von zwei Wasserstoffatomen im Carbinol $CH_3.OH$ durch Alkyle entstehen die secundären Alkohole:

$$C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \qquad C\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Dimethylcarbinol oder Isopropylalkohol — Aethyl-methylcarbinol oder Isobutylalkohol.

In den secundären Alkoholen ist das an Hydroxyl gebundene Kohlenstoffatom nur noch mit einem Wasserstoffatom verbunden, sie enthalten die Gruppe $>CH.OH$. Sie können daher keine entsprechenden Aldehyde und Säuren bilden. Bei der Oxydation gehen sie in Ketone über (S. 110):

$$\underset{\text{Dimethylcarbinol}}{C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ OH \end{cases}} \quad \text{gibt} \quad \underset{\text{Aceton.}}{C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ O \end{cases} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!CO}$$

Werden schliesslich alle drei Wasserstoffatome im Carbinol durch Alkyle ersetzt, so entstehen die tertiären Alkohole, sie enthalten die Gruppe $\geq C.OH$.

$$\underset{\text{Trimethylcarbinol.}}{C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!-\!C.OH}$$

Die tertiären Alkohole zerfallen bei der Oxydation. Die secundären und tertiären Alkohole werden auch zum Unterschiede von den primären oder wahren Alkoholen als Pseudoalkohole bezeichnet.

Die „Genfer Namen“ (S. 48) für die Alkohole werden von den Namen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe durch Anhängung der Endsilbe „ol“ abgeleitet:

CH_3OH = [Methanol]; $CH_3.CH_2OH$ = [Aethanol];
$CH_3CH_2CH_2OH$ = [1-Propanol]; $CH_3CHOH.CH_3$ = [2-Propanol].

Die Parallele in den Formeln der drei Klassen von Alkoholen und der drei Klassen von Aminen (s. diese) ist bei Betrachtung der

nachfolgenden allgemeinen Formeln, in denen R ein einwerthiges Alkoholradical bedeutet, unverkennbar:

$R.CH_2.OH$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>CH.OH$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{R\diagdown}{\genfrac{}{}{0pt}{}{R\text{–}C.OH}{R\diagup}}$
prim. Alkohol	secund. Alkohol	tert. Alkohol.
$R.NH_2$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}\!>NH$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{R\diagdown}{\genfrac{}{}{0pt}{}{R\text{–}N}{R\diagup}}$
prim. Amin	secund. Amin	tert. Amin.

Das Verhalten der Alkohole bei der Oxydation ist also von grösster Wichtigkeit für die Entscheidung der Frage, ob der betreffende Alkohol ein primärer, secundärer oder tertiärer ist. Wir fassen es noch einmal zusammen.

Ein primärer Alkohol liefert bei der Oxydation einen Aldehyd, und dieser bei weiterer Oxydation eine Carbonsäure mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molecül. Ein secundärer Alkohol liefert bei der Oxydation ein Keton mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molecül. Ein tertiärer zerfällt bei der Oxydation in Verbindungen von geringerem Kohlenstoffgehalt.

Die Grundlage für die Eintheilung des nächsten Abschnittes bilden, wie oben bereits hervorgehoben:

Die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte:

1a) Prim. Alkohole ($-CH_2OH$) 1b) Sec. Alkohole ($=CHOH$) 1c) Tert. Alkohole ($\equiv C.OH$)

$\downarrow$ O $\qquad\qquad\qquad\qquad$ $\downarrow$ O

2) Aldehyde ($-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}$) $\qquad$ 3) Ketone ($=CO$)

$\downarrow$ O

4) Carbonsäuren ($-C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O-H}$).

Man hat also zunächst vier Klassen sauerstoffhaltiger Verbindungen zu unterscheiden. An die gesättigten oder Grenzverbindungen jeder Klasse schliessen sich die ungesättigten Verbindungen an.

Bildungsweisen der Alkohole. Uebersicht der Reactionen.

Aus Körpern mit gleich viel Kohlenstoffatomen:

1) Aus Säureestern durch Verseifung.
2) Aus mehrsäurigen Alkoholen durch Reduction.
3) Aus primären Aminen durch salpetrige Säure.
4) Aus ihren Oxydationsproducten durch Reduction.

Durch Kernsynthesen (S. 78):

5) Durch Einwirkung von Zinkalkylen beziehungsweise Zink und Jodalkylen auf Aldehyde, Säurechloride, Ketone, Ameisensäureester, Essigsäureester und chlorirte Aether.

1a) *Aus Halogenwasserstoffsäureestern oder Halogenalkylen.* Bei Besprechung der Umwandlungen der Halogenalkyle wurde darauf hingewiesen, dass diese Verbindungen den Uebergang von den Paraffinen und Olefinen zu den Alkoholen vermitteln (S. 98). Da Alkalilauge aus den Halogenalkylen Halogenwasserstoffsäure abspaltet, so tauscht man das Halogen — am leichtesten Jod — durch Einwirkung von frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd oder durch Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser gegen Hydroxyl aus:

$$C_2H_5J + (AgOH) = C_2H_5OH + AgJ.$$

Feuchtes Silberoxyd wirkt also wie ein Metallhydroxyd.

Auch durch Wasser allein werden die reactionsfähigeren tertiären Alkyljodide schon bei gewöhnlicher Temperatur, die anderen Halogenalkyle im Allgemeinen erst durch Erhitzen auf 100° in Alkohole umgewandelt (A. **186**, 390). Tertiäre Alkyljodide mit Methylalkohol auf 100° erhitzt, setzen sich in Alkohole und Methyljodid um (A. **220**. 158).

1b) *Aus ihren Essigestern durch Verseifung.* Häufig ist es zweckmässiger, die Halogenalkyle zunächst mit Kalium- oder Silberacetat in Essigsäureester überzuführen und aus diesen durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge die Alkohole abzuscheiden:

$$\underset{}{C_2H_5Br} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{CH_3.COOK} = \underset{\text{Essigsäure-aethylester.}}{CH_3.CO.OC_2H_5} + KBr$$

$$CH_3CO.OC_2H_5 + KOH = CH_3.COOK + C_2H_5OH.$$

Diese letztere Reaction nennt man eine *Verseifung*, weil mit ihrer Hilfe aus den Glycerinestern der höheren Fettsäuren, den Fetten (s. d.), die Seifen, d. h. die Alkalisalze der Fettsäuren neben Glycerin (s. d.) gewonnen werden.

1c) *Aus Aetherschwefelsäuren durch kochendes Wasser:*

$$\underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO_2\!\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix}} + H_2O = C_2H_5OH + SO_4H_2$$

Diese Reaction vermittelt den Uebergang von den Olefinen zu den Alkoholen, da die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung von Olefinen und Schwefelsäure gewonnen werden können.

Anm. Manche Alkylene (wie Iso- und Pseudobutylen) nehmen in verdünnter Salpetersäure Wasser auf und gehen in Alkohole über (A. **180**, 245).

2) *Durch Reduction mehrsäuriger Alkohole* mit Jodwasserstoff entstehen Jodide secundärer Alkohole, die nach den Methoden 1a und 1b in die Alkohole selbst umgewandelt werden z. B.:

$$\underset{\text{Glycerin}}{\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2OH\end{matrix}} \xrightarrow{HJ} \underset{\text{Isopropyljodid}}{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHJ\\ |\\ CH_3\end{matrix}} \xrightarrow{(AgOH)} \underset{\text{Isopropylalkohol.}}{\begin{matrix}CH_3\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_3\end{matrix}}$$

Oder man reducirt die Chlorhydrine mehrsäuriger Alkohole z. B.:

$$\underset{\text{Aethylen}}{\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}} \xrightarrow{ClOH} \underset{\text{Aethylenchlorhydrin.}}{\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix}} \xrightarrow{2H} \begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_3\end{matrix}$$

3) *Aus primären Aminen durch salpetrige Säure:*

$$C_2H_5NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Bei den höheren Alkylaminen finden hierbei häufig Umlagerungen statt, indem anstatt primärer Alkohole secundäre gebildet werden (B. **16**, 744).

4a) *Durch Reduction von Aldehyden* beziehungsweise *Säurechloriden* und *Säureanhydriden* entstehen primäre Alkohole.

$C_2H_5.CHO + 2H = CH_3CH_2.CH_2OH$ (Würtz, A. **123**, 140)
Propylaldehyd

$CH_3.COCl + 4H = CH_3.CH_2OH + HCl$
Acetylchlorid

$\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!O + 4H = CH_3.CH_2OH + CH_3.COOH$ (Linnemann, A. **148**, 249).
Essigsäureanhydrid.

Bei der Reduction der Säurechloride und Säureanhydride entstehen zunächst Aldehyde, die dann zu den Alkoholen reducirt werden. Als Reductionsmittel dienen verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure mit Natriumamalgam, Natrium, Eisenfeile, Zinkstaub (B. **9**, 1312, **16**, 1715)

Diese Reaction bildet das Schlussglied der Reactionen, durch welche man einen Alkohol in einen anderen, der ein Kohlenstoffatom mehr enthält, verwandeln kann. Man führt den Alkohol durch das Jodid in das Cyanid, dieses in die Säure über und durch Reduction des Chlorids der Säure oder des aus der Säure darstellbaren Aldehyds erhält man den neuen Alkohol:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_3J \longrightarrow CH_3CN \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCl \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

4b) *Durch Reduction von Ketonen* entstehen secundäre Alkohole (Friedel, A. **124**, 324), daneben Pinakone (s. d.), das sind ditertiäre zweisäurige Alkohole oder Glycole:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}; \quad 2\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2H = HO\text{–}\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\text{——}\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\text{–}OH$$

Aceton — Isopropylalkohol — Pinakon.

Kernsynthetische Bildungsweisen.

5a) *Säurechloride und Zinkalkyle; Ketone, Zink und Halogenalkyle.* Eine sehr bemerkenswerthe synthetische Methode, welche Butlerow 1864 zur Entdeckung der tertiären Alkohole geführt hat, beruht in der Einwirkung der Zinkverbindungen auf die Chloride der Säureradicale. (Z. f. Ch. (1864) 385; (1865) 614.)

Die Reaction verläuft in 3 Phasen. Zunächst wirkt 1 Mol. des Zinkalkyles ein, indem es sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung an das Säurechlorid addirt:

$$1)\ CH_3C\!\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow Cl \end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C\!\begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ -O.Zn.CH_3 \\ \searrow Cl \end{matrix}$$

Acetylchlorid

Würde man nunmehr das Reactionsproduct mit Wasser zersetzen,

so würde sich Aceton (s. d.) bilden. Lässt man jedoch auf das Additionsproduct ein zweites Molecül Zinkalkyl einwirken, so findet bei mehrtägigem Stehen eine Umsetzung statt im Sinne der Gleichung:

$$2)\ CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -O-Zn-CH_3\\ \diagdown Cl\end{matrix} + Zn\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} = CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -O-Zn-CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + Zn\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Lässt man nun Wasser einwirken, so entsteht ein tertiärer Alkohol:

$$3)\ CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -O.Zn.CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + 2H_2O = CH_2.C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -OH\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + Zn(OH)_2 + CH_4.$$

Nimmt man zur zweiten Phase die Zinkverbindung eines anderen Radicals, so gelingt es, dieses einzuführen und tertiäre Alkohole mit 2 oder 3 verschiedenen Alkylen zu erhalten. (A. **175**, 374; **188**, 110, 122.)

Bemerkenswerth ist, dass nur Zinkmethyl und Zinkaethyl vorzugsweise tertiäre Alkohole bilden, während mit Zinkpropyl nur secundäre Alkohole entstehen unter Abspaltung von Propylen (B. **16**, 2284; **24**, R. 667).

Die Ketone reagiren nicht mit Zinkalkylen. Dagegen geben Ketone, welche keine CH_3-Gruppe mit der CO-Gruppe verbunden enthalten, wie Diaethylketon $(C_2H_5)_2CO$, Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$, Aethylpropylketon $C_2H_5.CO.C_3H_7$ mittelst Zink und Methyl- oder Aethyljodid Zinkalkylverbindungen, die mit Wasser tertiäre Alkohole bilden (B. **19**, 60; **21**, R. 55). Zink und Allyljodid dagegen wirken auf alle Ketone unter Bildung ungesättigter tertiärer Alkohole (A. **196**, 113).

5b) Lässt man Zinkalkyle **auf** Aldehyde einwirken, so tritt nur eine Alkylgruppe ein, und das Reactionsproduct der ersten Phase bildet mit Wasser einen secundären Alkohol (A. **218**, 369; B. **14**, 2557):

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} \longrightarrow CH_3.CH\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown O.ZnC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Methyl-aethylcarbinol.}}{CH_3.CH\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix}}$$

In dieser Weise reagiren alle Aldehyde (auch die mit ungesättigten Alkylen, wie auch Furfurol) — aber nur mit Zinkmethyl und Zinkaethyl, während durch die höheren Zinkalkyle Reduction der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen eintritt (B. **17**, R. 318). Aus Chloral $CCl_3.CHO$ entsteht durch Zinkmethyl *Trichlorisopropylalkohol* $CCl_3.CH(OH).CH_3$, während durch Zinkaethyl Reduction zu *Trichloraethylalkohol* stattfindet (A. **223**, 162).

5c) In ganz analoger Weise wie aus den Säurechloriden tertiäre Alkohole, entstehen aus Ameisensäureestern bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder einfacher von Alkyljodiden und Zink), durch Einführung von zwei Alkylen, secundäre Alkohole:

$$\underset{\text{Ameisensäureester}}{H.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= O\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}} \longrightarrow HC\begin{matrix}\diagup O-Zn-CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown O-C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow H.C\begin{matrix}\diagup O-Zn-CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Dimethylcarbino.}}{H.C\begin{matrix}\diagup O-H\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}}$$

Wendet man bei der zweiten Phase der Reaction ein anderes Zinkalkyl an, oder lässt man ein Gemenge von 2 Alkyljodiden und Zink einwirken, so kann man zwei verschiedene Alkyle einführen (A. **175**, 362, 374).

In ähnlicher Weise wirken Zink und Allyljodid (nicht aber Aethyl-

jodid) auf Essigsäureester, wobei zwei Allylgruppen eingeführt und ungesättigte tertiäre Alkohole gebildet werden (A. 185, 175).

Aus chlorirten Aethern, wie $ClCH_2.OCH_3$ und Zinkalkylen entstehen Aether primärer Alkohole (B. 24, R. 858):

$$2Cl.CH_2OCH_3 + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_2H_5CH_2OCH_3 + ZnCl_2.$$

Ausser nach diesen allgemeinen Methoden bilden sich Alkohole noch bei verschiedenen anderen Processen. Technisch sehr wichtig ist die Bildung von Aethylalkohol bei der geistigen Gährung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Hefe. Der Methylalkohol entsteht in ansehnlicher Menge bei der trockenen Destillation von Holz. Sodann finden sich viele Alkohole in Form verschiedener Verbindungen, namentlich als zusammengesetzte Aether organischer Säuren, als Naturproducte vor.

Umwandlung der primären Alkohole in secundäre und tertiäre. Durch Wasserabspaltung gehen die primären Alkohole in ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} über (S. 86). Behandelt man diese mit concentrirter HJ-Säure, so entstehen Jodide der secundären Alkoholradicale, indem sich Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom bindet (S. 88). Durch Behandlung dieser Jodide mit Silberoxyd entstehen dann secundäre Alkohole. Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | & & | \\ CH_2 & \dashrightarrow & CH & \longrightarrow & CHJ & \dashrightarrow & CH.OH \\ | & & \| & & | & & | \\ CH_2.OH & & CH_2 & & CH_3 & & CH_3 \\ \text{Propylalkohol} & & \text{Propylen} & & \text{Isopropyljodid} & & \text{Isopropylalkohol.} \end{matrix}$$

Ganz in derselben Weise werden die primären Alkohole, in denen die Gruppe $CH_2.OH$ mit einem secundären Radical verbunden ist, in tertiäre Alkohole übergeführt:

$$\begin{matrix} {}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH.CH_2.OH & \longrightarrow & {}^{CH_3}_{CH_3}{>}C{=}CH_2 & \longrightarrow & {}^{CH_3}_{CH_3}{>}CJ.CH_3 & \longrightarrow & {}^{CH_3}_{CH_3}{>}C(OH).CH_3 \\ \text{Isobutylalkohol} & & \text{Isobutylen} & & \text{Tertiäres Butyljodid} & & \text{Tert. Butylalkohol.} \end{matrix}$$

Bequemer geschieht die Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Die aus den Alkylenen C_nH_{2n} entstehenden Aetherschwefelsäuren (S. 88) enthalten den Schwefelsäurerest gebunden an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom.

Physikalische Eigenschaften. In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Alkohole eine ähnliche Steigerung mit Zunahme des Moleculargewichtes, wie die Glieder anderer homologer Reihen. Die niederen Alkohole sind leicht bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von charakteristischem Alkoholgeruch und brennendem Geschmack. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Löslichkeit in Wasser rasch ab. Die normalen Alkohole von ein bis sechszehn Kohlenstoffatomen sind bei gewöhnlicher Temperatur Oele, die höheren feste, krystallinische Körper ohne Geruch und Geschmack, die den Fetten ähnlich sind. Die Siedepunkte steigen

regelmässig bei gleicher Structur mit Erhöhung des Moleculargewichts, und zwar um etwa 19° für die Differenz von CH_2. Die primären Alkohole sieden höher als die isomeren secundären, die secundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Siedepunkte erniedrigt werden (S. 79).

Sehr annähernd können die Siedepunkte aus den Alkylen berechnet werden (B. **20**, 1948). Die höheren Glieder sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig.

Chemische Eigenschaften, Umwandlungen. Die Alkohole sind neutral reagirende Körper. Die ersten Glieder der Reihe sind in vieler Hinsicht dem Wasser ähnlich und vermögen mit manchen Salzen Verbindungen zu bilden, in denen sie die Rolle des Krystallwassers spielen (S. 120).

Von ihren Umwandlungen sind die folgenden besonders wichtig:

1) Der Hydroxylwasserstoff kann durch Na und K ersetzt werden, wodurch die sog. *Metallalkoholate* entstehen (S. 120).

2) Beim Zusammenwirken mit starken Säuren vermögen sie unter Austritt von Wasser *zusammengesetzte Aether* oder *Ester* zu bilden. Diese Reaction entspricht der Salzbildung aus basischem Oxydhydrat und Säure und die Alkohole übernehmen die Stelle der Base (S. 141).

3) So entstehen aus den Alkoholen beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die *Halogenester der Alkohole*, die früher abgehandelten Monohalogensubstitutionsproducte der Paraffine (S. 96). Bequemer führt man die Alkohole mittelst der Halogenphosphorverbindungen in die Halogenalkyle über (S. 97).

Indem man die so erhaltenen Haloïdverbindungen mit nascirendem Wasserstoff behandelt, erreicht man die Rückverwandelung der Alkohole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (S. 95).

4) Mit energisch wasserentziehenden Mitteln behandelt, gehen die Alkohole, besonders leicht die tertiären, in Olefine über (S. 86).

5) Mit Phenol verbinden sie sich beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ zu homologen Phenolen (s. d.).

Reactionen zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole.

1) In der Einleitung zu den Alkoholen wurde bereits auseinandergesetzt, dass die primären Alkohole bei der Oxydation: Aldehyde und Carbonsäuren, die secundären: Ketone mit gleichem Kohlenstoffgehalt liefern (S. 112), während die tertiären zerfallen.

2) Führt man die Alkohole mit Jodphosphor in Alkyljodide (S. 97)

und diese mit Silbernitrit in Nitroalkyle (S. 155) über, so zeigen diese Nitroverbindungen charakteristische Farbenreactionen, je nachdem sie ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthalten.

3) Die primären und secundären Alkohole geben mit Essigsäure auf 155^0 erhitzt Essigsäureester, die tertiären Alkohole hingegen spalten hierbei Wasser ab und bilden Alkylene (A. **190**, 343; **197**, 193; **220**, 165).

4) Beim Erhitzen mit Natronkalk werden die primären Alkohole in die entsprechenden Säuren umgewandelt:

$$R.CH_2.OH + NaOH = R.CO.ONa + 2H_2.$$

A. Grenzalkohole, Paraffinalkohole $C_nH_{2n+1}.OH$.

Die wichtigsten Alkohole dieser Reihe und der einsäurigen Alkohole überhaupt sind der Methylalkohol oder Holzgeist: $CH_3.OH$ und der Aethylalkohol oder Weingeist: $CH_3CH_2.OH$.

1) **Methylalkohol,** *Holzgeist*, *Carbinol* [*Methanol*] CH_3OH, entsteht in grosser Menge bei der trocknen Destillation des Holzes. Der Name Methyl, gebildet aus μέθυ Wein und ὕλη, Holz (Stoff), ist eine Uebersetzung von Holzgeist.

Geschichte. Unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes wurde der Holzgeist 1661 von Boyle aufgefunden, aber erst 1812 von Taylor als eine dem Weingeist ähnliche, jedoch von ihm verschiedene Verbindung erkannt. Genau untersucht wurde der Holzgeist 1831 von Dumas und Péligot (A. **15**, 1).

Der Methylalkohol entsteht auch bei der trocknen Destillation der Melasseschlempe. In der Natur findet sich der Methylalkohol als Salicylsäuremethylester $C_6H_4\begin{cases}[1]COOCH_3\\ [2]OH\end{cases}$ in dem aus Gaultheria procumbens gewonnenen Wintergrünöl.

Die völlige Synthese des Methylalkohols lässt sich vom Schwefelkohlenstoff aus durch Methan und Methylchlorid bewirken (Berthelot):

$$CS_2 \longrightarrow CH_4 \longrightarrow CH_3Cl \longrightarrow CH_3.OH.$$

Physikalische Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine bewegliche Flüssigkeit von geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Er siedet unter 760 mm bei 66—67^0 und besitzt bei 20^0 das spec. Gew. 0,796. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

Zur Gewinnung von Methylalkohol wird das durch Erhitzen von Holz in eisernen Retorten auf 500^0 gewonnene wässrige Destillat, der rohe Holzessig, welches Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Essigsäuremethylester und andere Körper enthält, durch Kalk oder Soda von der Essigsäure befreit und von den essigsauren Salzen abdestillirt. Zur weiteren Reinigung wird er mit wasserfreiem Chlorcalcium gemengt, mit welchem er eine krystallinische Verbindung bildet, die durch Filtration und Trocknen vom Aceton und anderen Verunreinigungen befreit wird. Durch Destillation mit Wasser zersetzt, geht reiner wässriger Methylalkohol über, der durch Kalk oder Potasche entwässert werden kann. In ganz reinem

Zustande erhält man den Methylalkohol durch Zersetzen des schön krystallisirenden *Oxalsäure-methylesters*, oder des hochsiedenden *Benzoësäure-methylesters*, oder des *Ameisensäuremethylesters* mit Kalilauge.

Um im Methylalkohol eine Beimengung von Aethylalkohol zu erkennen, erhitzt man ihn mit conc. Schwefelsäure, wobei aus letzterem Aethylen entsteht, während aus dem Methylalkohol Methylaether gebildet wird. Zur quantitativen Bestimmung von Methylalkohol im Holzgeist führt man ihn durch Einwirkung von Jodphosphor in Methyljodid CH_3J über (B. **9**, 1928); der Acetongehalt lässt sich mittelst der Jodoformreaction bestimmen (B. **13**, 1000).

Verwendung. Der Holzgeist wird zum Brennen und zum Denaturiren des Aethylalkohols verwendet. Ferner dient er zur Bereitung von Firnissen, Dimethylanilin und zum Methyliren vieler Kohlenstoffverbindungen, besonders von Farbstoffen. Er ist ein gutes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen.

Chemische Eigenschaften. 1) Er vereinigt sich direct mit Calciumchlorid zu der Verbindung $CaCl_2.4CH_4O$, die in glänzenden sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Baryumoxyd löst sich in Methylalkohol zu einer krystallinischen Verbindung $BaO.2CH_4O$. In diesen Verbindungen spielt der Methylalkohol die Rolle von „*Krystallalkohol*". 2) Kalium und Natrium lösen sich in wasserfreiem Methylalkohol zu Alkoholaten: CH_3OK und $CH_3.ONa$. 3) Durch Oxydationsmittel, wie z. B. durch Luft bei Gegenwart von Platinmohr, wird der Methylalkohol zu Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt.

4) Chlor und Brom wirken auf Methylalkohol weit weniger leicht ein als auf Aethylalkohol. Zunächst entsteht Formaldehyd (B. **26**, 268).

5) Mit Natronkalk geglüht, bildet der Methylalkohol Natriumformiat unter Entwicklung von Wasserstoff:

$$CH_3OH + NaOH = HCO_2Na + 2H_2.$$

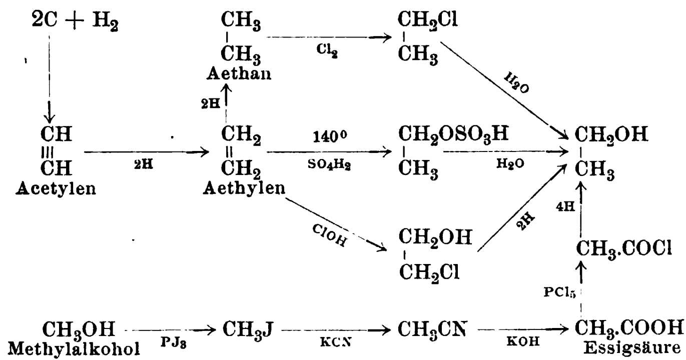
6) Ueber erhitztem Zinkstaub destillirt, zerfällt er glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff.

2. **Aethylalkohol,** *Weingeist* [*Aethanol*] CH_3CH_2OH. In Folge der Entstehung des Aethylalkohols durch freiwillige geistige Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte war der Aethylalkohol in unreinem Zustande schon im Alterthum bekannt, aber erst Ende des vorigen Jahrhunderts lernte man ihn wasserfrei darstellen und 1808 stellte Saussure seine Zusammensetzung fest.

Vorkommen: Der Aethylalkohol kommt nur selten im Pflanzenreich vor, so zusammen mit Aethylbutyrat in den unreifen Früchten von Heracleum giganteum und Heracleum sphondylium. Er tritt ferner im Harn der Diabetiker auf und im Harn der gesunden Menschen nach reichlichem Alkoholgenusse.

Bildungsweisen. Der Aethylalkohol kann nach den allgemeinen Bildungsreactionen primärer Alkohole (S. 114) aus 1. Aethylchlorid, 2. Aethylschwefelsäure, 3. Aethylenchlorhydrin, 4. Aethyl-

amin, 5. Aldehyd und 6. Acetylchlorid gewonnen werden. Auf zwei Wegen ist demnach die Synthese des Aethylalkohols möglich. Denn durch die drei ersten Bildungsweisen ist der Aethylalkohol mit Acetylen, Aethylen und Aethan, durch die letzte Bildungsweise mit der aus Methylalkohol darstellbaren Essigsäure (S. 115) genetisch verknüpft. Diese Beziehungen veranschaulicht das nachfolgende Schema:



Darstellung: Technisch wird der Aethylalkohol ausschliesslich durch die sog. *„geistige Gährung“* zuckerhaltiger Flüssigkeiten bewirkt.

Die geistige Gährung wird, wie 1836 Cagniard de la Tour und unabhängig von ihm etwas später Schwann erkannten, durch den sog. *Hefepilz* hervorgerufen, eine Erkenntniss, die sich gegenüber Liebigs mechanischer Gährungstheorie (A. **29**, 100; **30**, 250, 363) erst seit 1857 durch Pasteur's Untersuchung der Gährungserscheinungen allgemein Bahn brach (A. chim. phys. [3] 58, 323).

Unter *„geistiger“* oder *„Alkoholgährung“* versteht man den durch die *Hefe* — ein geformtes oder organisirtes Ferment — bewirkten Zerfall verschiedener Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure. Die Hefe besteht aus kleinen, etwa 0,01 mm grossen Zellen des *Hefepilzes*: Saccharomyces cerevisiae seu vini.

Bedingungen der geistigen Gährung: Der zu den Sprosspilzen gehörige Hefepilz vermehrt sich unter Knospenbildung in einer verdünnten wässerigen, 5—30° warmen Zuckerlösung, am schnellsten bei 20—30°. Er verlangt zum Wachsthum, wie das bei zuckerhaltigen Pflanzensäften der Fall ist, die Gegenwart von Salzen, namentlich phosphorsauren, und Eiweissstoffen. Zur Einleitung der Gährung ist Sauerstoff nöthig, später vollzieht sie sich auch ohne Luftzutritt. Steigt die Alkoholmenge einer gährenden Flüssigkeit über einen gewissen Grad, so kommt die Gährung zum

Stillstand, in einer 14 pct. Alkohol haltigen Flüssigkeit vermag der Hefepilz nicht mehr zu wachsen. Ebenso wird der Hefepilz getödtet durch Erhitzen auf 60°, durch kleine Mengen Phenol, Salicylsäure, Sublimat u. a. Desinficentien.

Die in reifenden Früchten, Trauben, Aepfeln, Kirschen u. a. m., im Zuckerrohr und der Zuckerrübe und vielen anderen Pflanzen sich bildenden Zuckerarten gehören zu den sog. Kohlenhydraten, die neben Kohlenstoff: Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss enthalten, wie diese letzteren Elemente im Wasser vorhanden sind. Die Kohlenhydrate werden erst später abgehandelt im Anschluss an die sechssäurigen Alkohole: $C_6H_8(OH)_6$ *Mannit, Dulcit, Sorbit* u. a., als deren erste Oxydationsproducte die einfachen Kohlenhydrate der Formel $C_6H_{12}O_6$ zu betrachten sind. Indessen soll schon hier so viel von den Kohlenhydraten mitgetheilt werden, als zum Verständniss der Alkohol-Gährung nöthig erscheint.

Man theilt die Kohlenhydrate in die folgenden drei Hauptklassen:

1. *Glucosen* oder *Monosen* $C_6H_{12}O_6$: Traubenzucker, Fruchtzucker u. a. m.
2. *Saccharobiosen* $C_{12}H_{22}O_{11}$: Malzzucker, Rohrzucker, Milchzucker u. a. m.
3. *Polysaccharide* $(C_6H_{10}O_5)_x$: Stärke, Dextrin u. a. m.

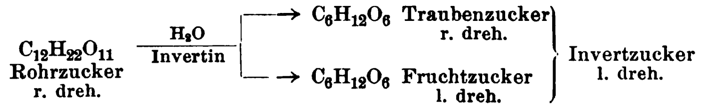
Zu den Zuckern der ersten Klasse stehen die Kohlenhydrate der beiden anderen Klassen im Verhältniss von *Anhydriden*.

Der geistigen Gährung unmittelbar fähig sind die einfachen Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$, vor allem der *Traubenzucker* und der *Fruchtzucker*, von den Saccharobiosen der *Malzzucker*. Technisch ist es von grösster Wichtigkeit, dass die nicht unmittelbar gährungsfähigen Saccharobiosen und die Polysaccharide unter Wasseraufnahme in unmittelbar gährungsfähige Zuckerarten umgewandelt und dann vergohren werden können.

Ungeformte Fermente oder Enzyme. Die Spaltung der Saccharobiosen und Polysaccharide unter Aufnahme von Wasser in Glucosen — man bezeichnet eine derartige unter Wasseraufnahme erfolgende Spaltung oft als *Hydrolyse* — wird durch sog. *ungeformte Fermente* oder *Enzyme*, eiweissähnliche Verbindungen, bewirkt. Die für die geistige Gährung wichtigsten Enzyme sind das *Invertin* und die *Diastase*.

In dem Hefepilz entsteht das in Wasser lösliche *Invertin*, welches seinen Namen daher hat, dass es Rohrzucker in aequimoleculare Mengen Traubenzucker und Fruchtzucker, in sog. *Invertzucker* zu verwandeln vermag, wodurch das Drehungsvermögen

der Flüssigkeit umgekehrt, *invertirt* wird. Rohrzucker ist rechtsdrehend, Traubenzucker ebenfalls, dagegen dreht der Fruchtzucker die Ebene des polarisirten Lichtes stärker nach links als die aequimoleculare Menge Traubenzucker sie nach rechts dreht, folglich wird durch die Inversion aus einer rechtsdrehenden Rohrzuckerlösung eine linksdrehende *Invertzuker*lösung:



Diastase nennt man ein ungeformtes Ferment, welches sich beim Keimen der Gerste (und anderer Körnerfrüchte) bildet. Man unterbricht den Keimprocess des sog. *Grünmalzes*, indem man den Keim durch schnelles Trocknen tödtet und hierauf das *Malz* dem *Darren* unterwirft, bei einer Temperatur, welche die Wirksamkeit der Diastase nicht beeinträchtigt. Die im Malz enthaltene Diastase vermag die Stärke bei einer Temperatur von 50—60° zu hydrolysiren. Hierbei gehen $^2/_3$ der Stärke in *Malzzucker*, einem unmittelbar durch Hefe vergährbaren Zucker, über und $^1/_3$ in *Dextrin*, welches letztere durch die Diastase sehr viel langsamer in Traubenzucker übergeht.

Der Malzzucker gehört wie der Rohrzucker zu den Saccharobiosen, er spaltet sich unter Wasseraufnahme in Traubenzucker. Der Milchzucker, ebenfalls eine Saccharobiose, geht bei der Wasseraufnahme in ein Gemenge aequimolecularer Mengen Galactose und Traubenzucker über. Eine Uebersicht über diese hydrolytischen Beziehungen gibt das folgende Schema:

K o h l e n h y d r a t e.

Glucosen, Monosen $C_6H_{12}O_6$	Saccharobiosen $C_{12}H_{22}O_{11}$	Polysaccharide $(C_6H_{10}O_5)x$
Traubenzucker ←	Malzzucker ←	Stärke
Traubenzucker ←		↓
Traubenzucker ←	Rohrzucker	
Fruchtzucker ←		
Traubenzucker ←	Milchzucker	
Galactose ←		
Traubenzucker ←		Dextrin

Die Hydrolyse der Saccharobiosen und der Stärke kann man auch mit warmer verdünnter Schwefelsäure herbeiführen, wodurch die Stärke in Traubenzucker und Dextrin verwandelt wird. In der Technik bedient man sich bei Bereitung zuckerhaltiger Säfte aus stärkehaltigen Materialien zum Zweck der Vergährung fast nur der Diastase des Malzes.

Nach **Pasteur** zerfallen 94—95 pct. des Zuckers in *Alkohol* und *Kohlensäure* nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Zugleich entstehen etwas *Glycerin* (bis zu 2—5 pct.) *Bernsteinsäure* (0,6 pct.) und *Fuselöl.* Im Fuselöl sind normal-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ und besonders Gährungsamylalkohol — ein Gemenge von Isobutylcarbinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!CH.CH_2CH_2OH$ und optisch-aktivem Methyl-aethylcarbincarbinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CH_2}{CH_3}\!\!>\!\overset{*}{C}H.CH_2OH$ (S. 130) — aufgefunden worden.

Ausser durch Saccharomycesarten wird die Alkoholgährung auch durch andere Sprosspilze, wie *Mucor mucedo*, hervorgerufen. Bemerkenswerth sind die verschiedenartigen Nebengährungen, die durch Spaltpilze (*Schizomyceten*) hervorgebracht werden. Es scheint, dass die Bildung von Fuselölen (Butyl- und Amylalkohole) bei der gew. Hefegährung durch dieselben verursacht ist. Alkoholgährung ohne Mitwirkung von Organismen findet in unverletzten reifen Früchten (Weintrauben, Kirschen) statt, wenn dieselben in einer CO_2-Atmosphäre verweilen.

Gewinnung alkoholhaltiger Getränke. Ausgangsmaterialien für die Gewinnung alkoholhaltiger Flüssigkeiten durch Gährung sind:

1. *Zuckerhaltige Pflanzensäfte*,
2. *Stärkemehlhaltige Materialien*, Samen von Getreide und Kartoffeln.

Entweder werden die gegohrenen Flüssigkeiten unmittelbar verbraucht: *Wein*, *Bier*, oder sie werden vorher destillirt, *gebrannt*, um so den je nach der Herkunft verschieden riechenden und schmeckenden *Branntwein* zu liefern, dessen Alkoholgehalt über 50 pCt. steigen kann:

1. Durch Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte bereitet man:

a. *ohne* nachherige Destillation aus:	b. *mit* nachheriger Destillation aus:
Trauben: Wein,	Wein: Cognac,
Aepfeln: Aepfelwein,	Melasse: Rum,
Johannisbeeren: Johannisbeerwein	Kirschen: Kirschwasser (Baden),
u. s. w.	Zwetschen: Sliwowitz (Böhmen)
	u. a. m.

2. Aus stärkemehlhaltigen Materialien, nach Verzuckerung der Stärke mit Malz, durch Gährung:

a. *ohne* spätere Destillation aus:	b. *mit* späterer Destillation aus:
Gerste: Bier,	Gerste und Roggen, Weizen oder Hafer und Mais: Kornbranntwein verschiedener Art,
Weizen: Weissbier (Berlin).	Reis: Arrac (Ostindien),
	Kartoffeln: Kartoffelspiritus.

Gewinnung von Kartoffelspiritus[1]. Der reine Aethylalkohol wird aus dem Kartoffelspiritus bereitet. Zunächst erhitzt man die Kartoffeln mit Dampf unter 2—3 Atmosphären Druck im sog. *Dämpfer*, einem geschlossenen Apparat auf 140—150°. Nach der Dämpfung öffnet man das untere Ventil des Dämpfers, durch welches nunmehr die Kartoffeln im Zustand von Kartoffelbrei herausgedrückt werden. Derselbe wird hierauf mit fein zerquetschtem, mit Wasser angerührtem Malz bei 57—60° im *Maischapparat* gemischt und hierdurch die Kartoffelstärke verzuckert. Die *Maische* lässt man, nachdem sie auf Gährtemperatur abgekühlt ist, in die *Gährbottiche* fliessen, in denen sie mit *„reincultivirter“ Kunsthefe* in Gährung gebracht wird. Die gegohrene Maische liefert der Destillation unterworfen den Rohspiritus; den Destillations-Rückstand nennt man *Schlempe*.

Gewinnung von reinem absolutem Alkohol. Der Rohspiritus wird zur weiteren Reinigung fabrikmässig in Colonnenapparaten von Savalle, Pistorius, Ilges[2] u. a. fractionirt destillirt (S. 56). Der zuerst übergehende, leichter flüchtige Vorlauf enthält Aldehyd, Acetal und andere Substanzen. Es folgt dann ein reinerer Spiritus, 90—96 pct. Alkohol enthaltend, welcher in der Technik Sprit genannt wird. Zuletzt geht der Nachlauf über, welcher die Fuselöle enthält. Um den Spiritus völlig fuselfrei zu erhalten, wird er vor der Destillation, nachdem er mit Wasser verdünnt worden ist, durch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, welche die Fuselöle zurückhält. Um völlig wasserfreien Alkohol zu gewinnen, destillirt man den rectificirten Spiritus (mit 95—96 pct. Alkohol) mit geglühter Pottasche, wasserfreiem Kupfersulfat, gebranntem Kalk (A. **160**, 249) oder Baryumoxyd.

Nachweis von Wasser im Alkohol. Wasserfreier (absoluter) Alkohol löst Baryumoxydhydrat mit gelber Farbe. Er löst sich in wenig Benzol ganz klar auf; bei mehr als 3 pct. Wasser findet Trübung statt. Fügt man absoluten Alkohol zu einem Gemenge von Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam, so färbt er sich dunkelgrün, während bei Spuren von Wasser eine rothe Färbung eintritt (B. **10**, 927).

Nachweis von Alkohol. Geringe Mengen von Alkohol in Lösungen erkennt und bestimmt man entweder durch Oxydation zu Aldehyd (s. diesen), oder indem man ihn mittelst verdünnter Kalilauge und etwas Jod in Jodoform überführt (B. **13**, 1002); ferner durch Ueberführung in den Benzoësäureester mit Benzoylchlorid und Natronlauge (B. **19**, 3218; **21**, 2744).

Eigenschaften. Der absolute reine Alkohol ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt, bei 78,3° (760 mm) siedet und das spec. Gew. 0,806 bei 0°, oder 0,789 bei 20° zeigt. Bei —90° wird er dickflüssig; bei —130° erstarrt er zu einer weissen Masse. Er brennt mit nicht leuchtender Flamme, absorbirt sehr energisch Wasser aus der Luft. Beim Mengen mit Wasser findet unter Erwärmung eine Contraction statt, deren Maximum bei einem Gehalt an Wasser eintritt, welcher nahe der

---

[1]) Ferd. Fischer: Hdb. d. chem. Technologie. 14. Aufl. 1893. S. 948.
[2]) Ferd. Fischer: Hdb. d. chem. Technolngie. 14. Aufl. 1893. S. 959.

Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ entspricht. Der Gehalt wässeriger Lösungen an Alkohol wird entweder in Gewichtsprocenten (Graden nach Richter)[1] oder in Volumprocenten (Graden nach Tralles) angegeben. Man ermittelt ihn mittelst sog. *„Alkoholometer"*, deren Scala entweder direct Gewichtsprocente oder Volumprocente für eine bestimmte Temperatur (15° C.) angeben. Oder man ermittelt die Dampfspannung mit dem sog. *Vaporimeter* von Geissler, oder bestimmt den Siedepunkt mittelst des *Ebullioskops.*

In alkoholhaltigen Getränken bestimmt man nach vorausgegangener Destillation den Alkoholgehalt des Destillates[2]).

Der Alkohol löst viele mineralische Salze, die Aetzalkalien, die Kohlenwasserstoffe, Harze, Fettsäuren und die meisten anderen Kohlenstoffverbindungen. Auch die meisten Gase lösen sich in ihm leichter als in Wasser; so lösen 100 Volume Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 13 Vol. Stickstoff.

Mit einigen Salzen, wie mit Calciumchlorid, Magnesiumnitrat, bildet der Aethylalkohol krystallinische Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

Umwandlungen. Der Aethylalkohol liefert mit Alkalimetallen: Alkoholate; mit Schwefelsäure: Aethylschwefelsäure; mit Brom- und Jodphosphor: Brom- beziehungsweise Jodaethyl. Als primärer Alkohol wird er durch Oxydationsmittel, wie Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, Chromsäure, Platinschwarz und Luft in Acetaldehyd und Essigsäure übergeführt (S. 120). Durch Chlor und Brom wird er zu Acetaldehyd oxydirt und dieser alsdann durch Substitution in Chloral CCl_3CHO, beziehungsweise Bromal CBr_3CHO verwandelt. Durch Einwirkung von Bleichkalk geht er in Chloroform, durch Jod und Alkali in Jodoform über. Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, wandelt den Alkohol in Aethylnitrat (S. 143) um. Man vermag aber auch unter geeigneten Bedingungen den Alkohol so mit Salpetersäure zu oxydiren, dass ausser der CH_2OH-Gruppe die CH_3-Gruppe angegriffen wird, wodurch Glyoxal, Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure entstehen:

$$\begin{array}{ccccccccc} CH_2OH & & CHO & & CO_2H & & CO_2H & & CO_2H \\ | & \longrightarrow & | & & | & \longrightarrow & | & \longrightarrow & | \\ CH_3 & & CHO & & CH_2OH & & CHO & & CO_2H \end{array}$$

Aethylalkohol — Glyoxal — Glycolsäure — Glyoxalsäure — Oxalsäure.

(Zusätzliche Pfeile: Aethylalkohol - - → Glycolsäure; Glyoxal → Glyoxalsäure.)

[1]) Tafeln zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem specifischen Gewicht von Windisch. Berlin 1893.

[2]) Post: Chemisch-technische Analyse. Braunschweig 1881. Böckmann: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin 1888. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 1893. Elsner: Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln u. s. w. 1893.

Alkoholate. Von den Alkoholaten ist das Natriumaethylat das wichtigste, da es zu einer Reihe kernsynthetischer Reactionen als Wasser und Alkohol abspaltendes Mittel Verwendung gefunden hat. Stellt man es durch Lösen von Natrium in Alkohol dar, so ist es erst durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° völlig vom Alkohol frei als weisses voluminöses Pulver zu erhalten (A. **202**, 294; B. **22**, 1010). Oder man erhitzt eine mit der berechneten Menge Natrium versetzte Toluol- oder Xylollösung von Alkohol bis zur Aufzehrung des Natriums unter Rückflusskühlung (B. **24**, 649). Durch überschüssiges Wasser werden die Alkoholate in Alkohol und Natriumhydroxyd zersetzt, bei wenig Wasser ist die Umsetzung nur eine theilweise. Es bilden sich daher auch die Alkoholate beim Lösen von KOH und NaOH in starkem Alkohol.

Aluminiumaethylat $Al(OC_2H_5)_3$ ist bemerkenswerth, weil es unter stark vermindertem Druck unzersetzt flüchtig ist.

Substituirte Aethylalkohole sind:

1. $CH_2Cl.CH_2OH$ **Monochlorhydrin** (Brom-, Jodhydrin).
2. $CHCl_2.CH_2OH$ **Dichloraethylalkohol**, flüssig, Sdep. 146° (B. **20**, R. 363).
3. $CCl_3.CH_2OH$ **Trichloraethylalkohol**, Schmp. 18°, Sdep. 151° (A. **210**, 63).
4. $CH_2NO_2.CH_2OH$ **Nitroaethylalkohol.**
5. $CH_2NH_2CH_2OH$ **Oxaethylamin** } **Amidoaethylalkohole.**
6. $CH_3.CH(NH_2)OH$ **Aldehydammoniak** }

Von diesen Verbindungen werden 1, 2 und 5 bei dem Aethylenglycol, 6 bei dem Acetaldehyd abgehandelt. Di- und Trichloraethylalkohol sind durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Di- bzw. Trichloracetaldehyd erhalten worden (S. 116); der Trichloraethylalkohol auch aus Urochloralsäure (s. d.) Die Beziehungen der drei chlorsubstituirten Aethylalkohole zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

$CH_2Cl.CH_2OH$ Monochloraethylalkohol	entspricht	$CH_2OH.CH_2OH$ Glycol
$CHCl_2.CH_2OH$ Dichloraethylalkohol	„	$CHO.CH_2OH$ Glycolylaldehyd
$CCl_3\ CH_2OH$ Trichloraethylalkohol	„	$COOH.CH_2OH$ Glycolsäure.

3. **Propylalkohole** [*Propanole*] $C_3H_7.OH$. Wie in der Einleitung zu den einwerthigen Alkoholen auseinandergesetzt wurde, sind zwei isomere Propylalkohole der Theorie nach denkbar: Der primäre normale Propylalkohol und der secundäre Isopropylalkohol. Aus den Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen folgt ihre Konstitution (S. 117).

Normalpropylalkohol: $CH_3CH_2.CH_2OH$, Sdep. 97,4°, spec. Gew. 0,8044 bei 20°.

Isopropylalkohol: $CH_3CH(OH)CH_3$, Sdep. 82,7°, spec. Gew. 0,7887 bei 20°.

Der **Normalpropylalkohol** findet sich im Fuselöl (Chancel 1853) und wird daraus durch fractionirte Destillation dargestellt. Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt, sich aber nicht in einer kalten ge-

sättigten Chlorcalciumlösung auflöst, wodurch er vom Aethylalkohol unterschieden werden kann. Er kann durch Reduction von Propylaldehyd erhalten werden und geht durch Oxydation in Propylaldehyd und Propionsäure über. Mit Schwefelsäure bildet er Propylen, das mit Jodwasserstoff in Isopropyljodid übergeht. Aus dem Isopropyljodid kann man den Isopropylalkohol darstellen (S. 117), welcher auch aus Aceton, seinem Oxydationsproduct, bei der Reduction entsteht.

Der **secundäre** oder **Isopropylalkohol**, das *Dimethylcarbinol* wurde 1855 von Berthelot aus Propylen mit Schwefelsäure (S. 114) und 1862 von Friedel aus Aceton erhalten. Kolbe (Z. Ch. (1862) 687), erkannte in dem Isopropylalkohol den ersten Vertreter der von ihm vorausgesagten secundären Alkohole.

Er entsteht auch aus Propylenoxyd $\begin{matrix} CH_3.CH \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ durch Reduction und aus Ameisensäureester mittelst Zink und Jodmethyl. Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Normalpropylamin durch salpetrige Säure neben primärem Propylalkohol und Propylen.

Am zweckmässigsten gewinnt man ihn aus Isopropyljodid (S. 114), das sich leicht aus Glycerin bereiten lässt, durch Kochen mit 10 Th. Wasser und frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflusskühler, oder durch Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 100° (A. **186**, 391).

Trichlorisopropylalkohol $\begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ entsteht aus Chloral und Zinkmethyl (S. 116), schmilzt bei 49° und siedet gegen 155° (A. **210**, 78).

4. **Butylalkohole** C_4H_9OH sind 4 isomere möglich: 2 primäre, 1 secundärer und 1 tertiärer (S. 111), die sämmtlich bekannt sind:

Name	Formel	Smp.	Sdep.	Spec. Gew.
1. **Normalbutylalkohol**	$CH_3(CH_2)_2CH_2.OH$	flüssig	116,8°	0,8099 bei 20°
2. **Isobutylalkohol**	$(CH_3)_2CH.CH_2.OH$	"	108,4°	0,8020 „ 20°
3. **Secundärer Butylalkohol**	$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH$	"	99°	0,827 „ 0°
4. **Tertiärer Butylalkohol**	$(CH_3)_3C.OH$	25°	83°	0,7788 „ 30°

1. Der **Normalbutylalkohol**, *Normalpropylcarbinol* [*1-Butanol*], entsteht aus Butyraldehyd durch Reduction (Methode 4a, S. 115). Bemerkenswerth ist seine Darstellung durch Schizomycetengährung aus Glycerin neben Trimethylenglycol $CH_2(OH).CH_2.CH_2(OH)$ (Fitz, B. **16**, 1438).

Trichlorbutylalkohol $CH_3CHCl.CCl_2.CH_2OH$, aus Butylchloral und Zinkaethyl (S. 116), schmilzt bei 62° und siedet unter 45 mm bei 120° (A. **213**, 372).

3. **Secundärer Butylalkohol**, *Methylaethylcarbinol*, *Butylenhydrat* [*2-Butanol*], ist eine stark riechende Flüssigkeit. Er entsteht aus dem Normalbutylalkohol durch Umwandlung in Butylen — unter Wasserabspaltung —, Anlagerung von Jodwasserstoff und Verseifung des Jodides (S. 117). Dasselbe Jodid wird durch Behandlung von Erythrit $CH_2OH[CHOH]_2CH_2OH$

mit Jodwasserstoff erhalten. Durch Erhitzen auf 240—250° zerfällt er in Wasser und β-Butylen $CH_3.CH{=}CH.CH_3$.

Die genetischen Beziehungen zwischen dem normalen primären und secundären Butylalkohol, sowie dem α-Butylen und β-Butylen werden durch folgendes Schema veranschaulicht:

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

2. **Isobutylalkohol,** *Isopropylcarbinol, Gährungsbutylalkohol,* [*Methyl-2-propanol-1*], findet sich im Fuselöl, namentlich des Kartoffelspiritus, und besitzt einen fuseligen Geruch. Er lässt sich leicht in Isobutylen $(CH_3)_2C{=}CH_2$ umwandeln, aus dem durch Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren Abkömmlinge des Tertiärbutylalkohols entstehen, die in den letzteren Alkohol übergeführt werden können (S. 88).

4. **Tertiärbutylalkohol,** *Trimethylcarbinol* [*Dimethyl-aethanol*], wurde 1863 als erster Vertreter der von Kolbe vorausgesehenen tertiären Alkohole durch Butlerow (A. **144**, 1) aus Acetylchlorid und Zinkmethyl (S. 115) dargestellt. Durch Oxydation entsteht aus dem tertiären Butylalkohol die dem Isobutylalkohol entsprechende Isobuttersäure $(CH_3)_2CH.CO_2H$, was wohl aus der Zwischenbildung von Isobutylen $(CH_3)_2C{=}CH_2$, Umwandlung desselben durch Anlagerung von Wasser in Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ und Oxydation des letzteren zu erklären ist (A. **189**, 73). Das Isobutylen, welches aus Isobutylalkohol und tertiärem Butylalkohol durch Wasserentziehung entsteht, kann man durch Addition von ClOH und Reduction des entstandenen Chlorhydrins in Isobutylalkohol und durch HJ in tertiäres Butyljodid, also in tertiären Butylalkohol zurückverwandeln (S. 117).

Die Siedepunkte der Halogenwasserstoffsäureester der Butylalkohole sind bei den Halogenalkylen zusammengestellt (S. 99).

5. **Amylalkohole** $C_5H_{11}.OH$. Der Theorie nach sind 8 Isomere möglich: 4 primäre, 3 secundäre und 1 tertiärer, die sämmtlich bekannt sind. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Formeln und Siedepunkte der 8 Amylalkohole, sowie die Siedepunkte der sich von ihnen ableitenden Amylchloride, Amylbromide und Amyljodide:

Name	Formel	Sdep.	Sdep. Cl:	Sdep. Br:	Sdep. J:
1. Normalamylalkohol .	$CH_3.[CH_2]_3CH_2.OH$	137°	106°	129°	155°
2. **Isobutylcarbinol** . . .	$(CH_3)_2CHCH_2.CH_2.OH$	131,4°	100°	120°	148°
3. **Activer Amylalkohol** .	$\frac{CH_3}{CH_3CH_2}{>}\overset{*}{C}H.CH_2OH$	128,7°	98°	118°	144°
4. Tertiärbutylcarbinol .	$(CH_3)_3.C.CH_2.OH$	102°	—	—	—

Name	Formel	Sdep.	Sdep. Cl:	Sdep. Br:	Sdep. J:
5. Diaethylcarbinol . .	$(CH_3CH_2)_2CH.OH$	116⁰	—	—	145⁰
6. Methyl-n-propylcarb.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3.CH_2CH_2}\!>\!\overset{*}{C}H.OH$	118,5⁰	104⁰	—	144⁰
7. Methyl-isopropylcarb.	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{(CH_3)_2CH}\!>\!\overset{*}{C}H.OH$	112,5⁰	91⁰	115⁰	138⁰
8. **Dimethylaethylcarbinol** .	$\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{CH_3CH_2}\!>\!C.OH$	102,5⁰	86⁰	108⁰	127⁰

Drei dieser 8 Alkohole enthalten ein mit einem Sternchen * gekennzeichnetes asymmetrisches Kohlenstoffatom, sind also in je drei Modificationen: zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification (S. 38) denkbar, wodurch die Zahl der möglichen Amylalkohole auf 14 steigen würde.

1. Der **normale Amylalkohol** wird am leichtesten aus normalem Amylamin aus Capronsäure (s. d) dargestellt. Er ist in Wasser nahezu unlöslich und besitzt einen fuseligen, kratzenden Geruch.

2. **Isobutylcarbinol** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$ findet sich als Angelicasäure- und Crotonsäureester im römischen Kamillenöl und bildet den Hauptbestandtheil des aus dem Fuselöl abgeschiedenen Gährungsamylalkohols (S. 124). Rein ist er synthetisch vom Isobutylalkohol aus erhalten worden, der ihm in der Structur nahe steht und neben ihm im Fuselöl vorkommt:

$$\begin{matrix} CH_2OH & & CH_2J & & CH_2.CN & & CH_2CO_2H & & CH_2CHO & & CH_2.CH_2OH \\ | & & | & & | & & | & & | & & | \\ CH & \longrightarrow & CH & \longrightarrow & CH & \longrightarrow & CH & \longrightarrow & CH & \longrightarrow & CH \\ CH_3\ CH_3 & & CH_3\ CH_3 & & CH_3\ CH_3 & & CH_3\ CH_3 & & CH_3\ CH_3 & & CH_3\ CH_3 \end{matrix}$$

Der aus dem Fuselöl abgeschiedene G ä h r u n g s a m y l a l k o h o l, von unangenehmem, zum Husten reizenden Geruch, bei 129 bis 132⁰ siedend, besteht hauptsächlich aus inactivem Isobutylcarbinol. Ausserdem enthält er Methylaethyl-carbincarbinol als activen Bestandtheil. Er dreht die Polarisationsebene nach links; die Activität ist durch den activen Amylalkohol verursacht.

Beide Alkohole lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit der amylschwefelsauren Baryumsalze trennen. Das schwerer lösliche Salz liefert das inactive Isobutylcarbinol (P a s t e u r). Leichter gelingt nach L e B e l die Trennung der beiden Alkohole durch Einleiten von ClH; das Isobutylcarbinol wird zuerst esterificirt, während der active Amylalkohol zurückbleibt (A. **220**, 149). Ersterer giebt bei der Oxydation inactive, letzterer active Valeriansäure. Mit Zinkchlorid destillirt giebt der rohe Gährungsamylalkohol das gew. A m y l e n, welches hauptsächlich aus $(CH_3)_2C:CH.CH_3$ besteht, entstanden durch Umlagerung des Isobutylcarbinols; ausserdem enthält das Amylen noch γ-Amylen und α-Amylen (S. 89).

3. **Activer Amylalkohol**, *Secundärbutylcarbinol, Methylaethylcarbin-*

carbinol $\frac{CH_3}{CH_3CH_2}\!>\!\overset{*}{C}H.CH_2OH$. Von den beiden activen Modificationen ist die linksdrehende der optisch active Bestandtheil des Gährungsamylalkohols. Ihre Menge beträgt gegen 13 pct. und ihr Drehungsvermögen $[\alpha]_\delta = -4{,}38^0$. Die aus dem Links-secundärbutylcarbinol dargestellten Abkömmlinge: Chlorid, Bromid, Jodid, Methylaethylessigsäure (s. Valeriansäure) sind optisch activ und zwar rechtsdrehend.

Durch Erhitzen mit Aetznatron entsteht daraus nach Le Bel die inactive Modification, die durch Spaltpilzgährung das Rechts-secundärbutylcarbinol liefert (B. **15**, 1506).

4. **Tertiärbutylcarbinol** $(CH_3)_3.C.CH_2OH$ entsteht durch Reduction des Chlorides der Trimethylessigsäure oder Pivalinsäure (B. **24**, R. 557) mit Natriumamalgam; es schmilzt bei 48—50^0. Sein Amin gibt mit salpetriger Säure in Folge einer merkwürdigen Atomverschiebung das Dimethylaethylcarbinol (B. **24**, 2161).

5. **Diaethylcarbinol** $(C_2H_5)_2CH.OH$ wurde durch Behandlung von Ameisensäure-aethylester mit Zink und Jodaethyl erhalten. Aus seinem Jodid lässt sich β-Isoamylen $C_2H_5.CH{=}CH.CH_3$ darstellen, das durch Jodwasserstoff in das Jodid des Methyl-normalpropylcarbinols übergeht, aus dem man den entsprechenden Alkohol gewinnen kann:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | & & | & & | \\ CH_2 & & CH_2 & & CH & & CHJ & & CH.OH \\ | & \longrightarrow & | & \longrightarrow & \| & \longrightarrow & | & \longrightarrow & | \\ CH.OH & & CHJ & & CH & & CH_2 & & CH_2 \\ | & & | & & | & & | & & | \\ C_2H_5 & & C_2H_5 & & C_2H_5 & & C_2H_5 & & C_2H_5 \\ & & & & \beta\text{-Isoamylen.} & & & & \end{matrix}$$

Die beiden Methylpropylcarbinole entstehen durch Reduction von Methylnormalpropylketon und Methylisopropylketon durch Natriumamalgam.

6. **Methylnormalpropylcarbinol** $CH_3.CH_2.CH_2\overset{*}{C}H(OH)CH_3$, wird durch Penicillium glaucum optisch activ (Le Bel), indem die rechtsdrehende Modification zerstört wird und die linksdrehende übrig bleibt.

7. **Methylisopropylcarbinol** $(CH_3)_2CH.CH(OH)CH_3$ liefert, offenbar unter Zwischenbildung von Amylen $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_3$, mit Halogenwasserstoffsäuren und Phosphorpentachlorid Derivate des tertiären Amylalkohols:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ | & & | & & | & & | \\ CH(OH) & & \left(\begin{matrix} CH \\ \| \\ C \end{matrix}\right) & & CH_2 & & CH_2 \\ | & \longrightarrow & & \longrightarrow & | & \longrightarrow & | \\ CH & & & & CCl & & C_OH \\ / \ \backslash & & / \ \backslash & & / \ \backslash & & / \ \backslash \\ CH_3\ CH_3 & & CH_3\ CH_3 & & CH_3\ CH_3 & & CH_3\ CH_3 \end{matrix}$$

Die wahren Derivate des Methyl-isopropylcarbinols entstehen aus dem a-Isoamylen $(CH_3)_2CH.CH{:}CH_2$ (S. 89) durch Addition der Halogenwasserstoffe bei gew. Temperatur oder beim Erwärmen.

8. **Tertiärer Amylalkohol,** *Dimethyl-aethylcarbinol, Amylenhydrat* $\frac{(CH_3)_2}{C_2H_5}\!>\!C.OH$, **eine wie Kampher riechende Flüssigkeit, die ähnlich schlaferregend wie Chloralhydrat wirkt und daher technisch dargestellt wird.**

Als Ausgangsmaterial dient der Gährungsamylalkohol, der mit Chlorzink gewöhnliches Amylen liefert, das hauptsächlich aus β-Isoamylen

$CH_3CH{=}C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ (S. 89) besteht. Man schüttelt es mit Schwefelsäure und kocht die Lösung mit Wasser (A. **190**, 345). Ferner entsteht es aus dem Amin des Tertiärbutylcarbinols (s. d.) mit salpetriger Säure (B. **24**, 2519) und aus Propionylchlorid mit Zinkmethyl (S. 115). Es zersetzt sich bei 200° in Wasser und β-Isoamylen.

Höhere homologe Grenzalkohole $C_nH_{2n+1}.OH$.

Von den höheren homologen Grenzalkoholen sind zahlreiche Vertreter bekannt. Von den theoretisch möglichen 17 Hexylalkoholen sind 14, von den 38 Heptylalkoholen 13 dargestellt. Je höher wir in der Reihe kommen, um so grösser ist die Anzahl der theoretisch möglichen, um so geringer die Anzahl der bekannten Alkohole. Nur einige dieser Alkohole sind bemerkenswerth, sei es ihrer Bildungsweise oder ihrer Structur, sei es ihres Vorkommens im Pflanzen- und Thierreich wegen. Meist sind es normale Alkohole, deren Namen, Formeln, Schmelz- und Siedepunkte die folgende Zusammenstellung enthält:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Hexylalkohol	$CH_3[CH_2]_4.CH_2OH$	—	157°
Pinakolylalkohol	$(CH_3)_3CCHOH.CH_3$	+4°	120°
n-Heptylalkohol	$CH_3[CH_2]_5.CH_2OH$	—	175°
Pentamethylaethylalkohol	$(CH_3)_3C.C(CH_3)_2OH$	+17°	131°
n-Octylalkohol	$CH_3[CH_2]_6.CH_2OH$	—	199°
Cetylalkohol oder **Aethal**	$CH_3[CH_2]_{14}.CH_2OH$	+49,5°	g. 340°
Cerylalkohol oder **Cerotin**	$C_{27}H_{55}.OH$	79°	—
Melissyl- oder **Myricylalkohol**	$C_{30}H_{31}.OH$	85°	—

n-Hexylalkohol kommt als Essigsäure- und Buttersäureester im Oel des Samens von *Heracleum giganteum* vor (A. **163**, 193).

Pinakolylalkohol riecht kampherartig. Er wurde durch Reduction von Pinakolin (s. d.) oder Tertiärbutylmethylketon $(CH_3)_3.C.CO.CH_3$ dargestellt. Ueber seine Umwandlungsproducte siehe B. **26**, R. 14.

n-Heptylalkohol wurde aus Oenanthol (s. d.) durch Reduction und aus n-Heptan dargestellt (A. **161**, 278).

n-Octylalkohol $C_8H_{17}.OH$ findet sich als Essigsäureester im flüchtigen Oel von *Heracleum sphondylium*, als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa*, und im Oel von *Heracleum giganteum* (A. **185**, 26).

Cetylalkohol, *Hexadecylalkohol, Aethal* $C_{16}H_{33}OH$. Dieser Alkohol bildet eine weisse, krystallinische, bei 49,5° schmelzende Masse. Er wurde 1818 von Chevreul aus *Palmitinsäure-cetylester*, dem Hauptbestandtheile des *Wallraths* (s. Palmitinsäure), durch Verseifen mit alkoholischer Kalilösung erhalten:

$$\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\rangle O + KOH = \underset{\text{Aethal}}{C_{16}H_{33}.OH} + \underset{\text{Palmitins. Kalium}}{C_{16}H_{31}O.OK}$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt er Palmitinsäure (S. 120):

$$C_{15}H_{31}.CH_2OH + KOH = C_{15}K_{31}COOK + 2H_2.$$

Cerylalkohol, *Cerotin* $C_{27}H_{55}.OH$, bildet als Cerotinsäureester $C_{27}H_{53}O.O.C_{27}H_{55}$ das *chinesische Wachs* und wird durch Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat gewonnen. Das Cerotin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 79° schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen giebt es Cerotinsäure.

Melissylalkohol, *Myricylalkohol* $C_{30}H_{61}.OH$, findet sich als Palmitinsäureester im *Bienenwachs* und wird in derselben Weise wie die vorhergehenden abgeschieden. Er schmilzt bei 85°. Sein Chlorid schmilzt bei 64°, das Jodid bei 69,5°. Das Myricyljodid liefert mit Natrium das *Hexacontan* $C_{60}H_{122}$ oder Dimyricyl (S. 78).

B. Ungesättigte Alkohole.

1. Olefinalkohole $C_nH_{2n-1}.OH$.

Die ungesättigten Alkohole stehen zu den Olefinen in demselben Verhältniss wie die gesättigten Alkohole zu den Paraffinen. Sie zeigen ausser dem allgemeinen Verhalten der Alkohole noch die Additionsfähigkeit der Olefine. Der wichtigste Vertreter ist der Allylalkohol $CH_2{=}CH.CH_2OH$. Durch Oxydation mit Chamäleonlösung entstehen aus den Allylalkoholen unter Lösung der doppelten Bindung dreisäurige Alkohole: Glycerine (B. **21**, 3347).

1. **Vinylalkohol** $CH_2{=}CH.OH$ ist in Form einer Quecksilberoxychloridverbindung: $C_2H_3O_2Hg_3Cl_2$ aus Aethyläther durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung abgeschieden worden, in dem er stets in kleiner Menge enthalten ist (Poleck und Thümmel, B. **22**, 2863). Er entsteht unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 aus dem Aether durch Oxydation mit atmosphärischem Sauerstoff. Aus seiner Quecksilberverbindung konnte der Vinylalkohol nicht abgeschieden werden, stets trat wie bei allen Reactionen, bei denen er entstehen sollte, der isomere Acetaldehyd CH_3CHO auf. Wie schon in der Einleitung mitgetheilt wurde, hat die Atomgruppirung $=C{=}CH.OH$ das Bestreben, sich in $=CH.C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ umzulagern (Erlenmeyer sen. B. **13**, 309; **14**, 320), indessen sind doch einige beständigere Verbindungen als der Vinylalkohol, sog. Oxymethylenverbindungen, bekannt geworden, in denen wahrscheinlich die Gruppirung $=C{=}CHOH$ enthalten ist.

Als Halogenwasserstoffsäureester des Vinylalkohols sind die Monohalogensubstitutionsproducte des Aethylens (S. 107) aufzufassen. Der Vinylaether sowie der Vinylaethyläther sind bekannt (S. 141).

2. **Allylalkohol** [*Propenol*-3] $C_3H_5.OH = CH_2{:}CH.CH_2.OH$. Allylverbindungen finden sich im Pflanzenreich: im Knoblauchöl das Allylsulfid, im Senföl die Verbindung $C_3H_5N{=}C{=}S$ das Allylsenföl. Der Allylalkohol kann 1. durch Erhitzen des leicht aus Glycerin darstellbaren Allyljodids mit 20 Th. Wasser auf 100° erhalten werden. 2. Er entsteht ferner durch die Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Acroleïn $CH_2{:}CH.COH$, und 3. von Natrium auf das Dichlorhy-

drin $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ (B. **24**, 2670). 4. Man gewinnt ihn am besten aus Glycerin durch Erhitzen mit Ameisensäure oder Oxalsäure (A. **167**, 222).

Bei dieser Reaction zerfällt die Oxalsäure zunächst in CO_2 und Ameisensäure, welche mit dem Glycerin Monoameisensäureester bildet; letzterer zerfällt beim Destilliren in Allylalkohol, CO_2 und Wasser:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CHO \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Der Allylalkohol bildet eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 96—97° siedet; sp. Gew. 0,8540 bei 20°. Bei —50° erstarrt er krystallinisch. Er mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme.

Bei der Oxydation mit Silberoxyd bildet er *Acroleïn* und *Acrylsäure*; mit Chromsäure entsteht nur *Ameisensäure* (keine Essigsäure), mit Kaliumpermanganat *Glycerin* (B. **21**, 3351). Durch nascirenden Wasserstoff scheint er nicht verändert zu werden, wie schon seine Bildung aus Acroleïn zeigt. Chlor wirkt theils oxydirend, theils addirend, es entstehen Acroleïn und das Dichlorhydrin des Glycerins (B. **24**, 2670); beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150° entsteht neben Ameisensäure und anderen Producten auch Normalpropylalkohol.

Halogenwasserstoffsäureester des Allylalkohols werden aus Allylalkohol auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Verbindungen aus dem Aethylalkohol dargestellt. Sie sind isomer mit den β-Halogen- und γ-Halogenproylenen (S. 107), vor denen sie sich durch ihre grössere Befähigung zu Doppelzersetzungen auszeichnen.

	Formel	Sdep.	Sp. Gew.
Allylfluorid (B. 24, R. 40)	$CH_2{=}CH.CH_2Fl$	—10°	—
Allylchlorid	$CH_2{=}CH.CH_2Cl$	46°	0,9379 bei 20°
Allylbromid	$CH_2{=}CH.CH_2Br$	71°	1,461 „ 0°
Allyljodid	$CH_2{=}CH.CH_2J$	101°	1,789 „ 16°

Die Allylhalogenide sind lauchartig riechende Flüssigkeiten. Allylchlorid liefert mit HCl auf 100° erhitzt Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$. Allylbromid liefert mit HBr auf 100° erhitzt Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$. Durch Addition von Halogenen entstehen die Trihalogenwasserstoffsäureester des Glycerins.

Jodallyl. Am häufigsten wird das aus Glycerin durch Einwirkung von HJ oder J und P leicht darstellbare Jodallyl verwendet. Man kann annehmen, dass zuerst aus Glycerin das Trijodhydrin $CH_2J.CHJ.CH_2J$ entsteht, welches in Jod und Allyljodid zerfällt. (Darstellung: A. **185**, 191; **226**, 206.)

$$\begin{array}{ccccc} CH_2OH & & CH_2J & & CH_2 \\ | & & | & & \| \\ CHOH & \xrightarrow{3HJ} & CHJ & \xrightarrow{-J_2} & CH \\ | & & | & & | \\ CH_2OH & & CH_2J & & CH_2J \end{array}$$

Bei überschüssigem Hg oder PJ_3 wird das Allyljodid in Isopropyljodid (S. 100) verwandelt.

Bei andauerndem Schütteln von Allyljodid in alkoholischer Lösung mit Hg bilden sich farblose Blättchen von $C_3H_5.Hg.J$ (S. 184), woraus mit Jod reines Allyljodid entsteht:

$$C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2.$$

Mit alkoholischer Kalilauge liefert das Allyljodid: Allylaethyläther mit Schwefelkalium: Allylsulfid (S. 149); mit Rhodankalium: Allylrhodanat, das leicht in Allylsenföl (s. d.) übergeht. Ferner hat das Allyljodid zur Synthese ungesättigter Alkohole Verwendung gefunden.

Halogensubstituirte Allylalkohole sind aus α- und β-Dichlorpropylen und β-Dibrompropylen erhalten worden.

α-Chlorallylalkohol	$CH_2{=}CCl.CH_2OH$	Sdep.	136^0
β-Chlorallylalkohol	$CHCl{=}CH.CH_2OH$	„	153^0
α-Bromallylalkohol	$CH_2{=}CBrCH_2OH$	„	152^0

Aus dem α-Chlorallylalkohol hat man den Acetonalkohol (s. d.) dargestellt und aus α-Bromallylalkohol den Propargylalkohol (s. u.).

3. **β-Allylalkohol** $CH_2{=}C(OH).CH_3$ ist nur in Form seines Aethers (S. 141) bekannt. **Natrium-β-Allylalkoholat** scheint bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton zu entstehen (A. **278**, 116), welches mit trocknem Aether verdünnt ist.

4. **Crotonylalkohol** $CH_3.CH{=}CH.CH_2OH$ aus Crotonaldehyd $CH_3.CH{=}CH.CHO$ erhalten, siedet bei $117-120^0$.

Höhere homologe Allylalkohole, secundäre und tertiäre, sind durch Einwirkung von Zinkalkylen auf ungesättigte Aldehyde, beziehungsweise von Zink und Jodallyl auf Ketone (S. 116) erhalten worden (B. **17**, R. 316; A. **185**, 151, 175; **196**, 109; J. pr. Ch. [2] **30**, 399).

Dimethylallylcarbinol $CH_2{=}CH.CH_2C(CH_3)_2OH$, Sdep. $119{,}5^0$. **Diaethylallylcarbinol**, Sdep. 156^0. **Methylpropylallylcarbinol**, Sdep. $159-160^0$.

Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-3}.OH$.

Hierher gehören:

Alkohole, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar, und

Alkohole, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare

enthalten. Der einzige bekannte Alkohol der *Acetylenreihe* ist der Propargylalkohol, während verschiedene von *Diolefinen* sich ableitende Alkohole sowohl synthetisch dargestellt, als in aetherischen Oelen aufgefunden worden sind.

2. Acetylenalkohole.

Propargylalkohol [*Propinol*-3] $C_3H_4O{=}CH{\vdots}C.CH_2OH$. Dieser Alkohol wurde 1872 von H e n r y (B. **5**, 569; **8**, 389) aus α-Bromallylalkohol (s. o.) mit Kalilauge erhalten:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C \\ \| \! | \\ CH \end{array} + KBr + H_2O.$$

Der Propargylalkohol ist eine bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,9715 bei 20°. Wie das Acetylen, hat er die Eigenschaft, eine explosive Ag-Verbindung zu liefern, woran der Name erinnern soll. $(C_3H_2.OH)_2Cu$ ist ein gelber, $C_3H_2(OH)Ag$ ein weisser Niederschlag.

Propargylalkohol $CH{\equiv}C.CH_2OH$, Sdep. 114—115°.
Propargylchlorid $CH{\equiv}C.CH_2Cl$, „ 65°.
Propargylbromid $CH{\equiv}C.CH_2Br$, „ 88—90°.
Propargyljodid $CH{\equiv}C.CH_2J$, „ 115°.

3. Diolefinalkohole.

Synthetisch sind derartige Alkohole, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten, durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ameisensäureester und Essigsäureester (A. **197**, 70) bereitet worden.

Theoretisch von grossem Interesse sind Diolefinalkohole, welche sich in Terpene umwandeln lassen. Genauer untersucht sind zwei hierher gehörige Verbindungen:

1. **Geraniol** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)_2CH.CH_2.CH{:}CH.C(CH_3){:}CH.CH_2OH$, Sdep. 120—122,5° (17 mm) aus indischem Geraniumöl, dem Oel von *Anthropogon Schoenanthus L.*, durch Destillation unter verm. Druck ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, welches durch Oxydation in einen ihm entsprechenden Aldehyd das *Geranial* (S. 205) oder *Citral* verwandelt wird (B. **24**, 682; **26**, 2710).

2. **Rhodinol** $C_{10}H_{18}O = CH_2{:}C(C_3H_7).CH{:}CH.CH(CH_3).CH_2OH$ wurde aus deutschem und türkischem Rosenöl nach Abscheidung des „*Stearoptens*“ durch Destillation unter vermindertem Druck erhalten. Durch Condensation mittelst Phosphorsäureanhydrid geht das Rhodinol in Limonen über, das sich in Dipenten umlagert (B. **23**, 3554; B. **24**, R. 958; **26**, R. 695; **26**, 2710):

```
         C_C3H7                      C_C3H7                      C_C3H7
        //  \                       //  \                       //  \
    H2C      CH                  HC      CH                  HC      CH2
     ||                ------->   |      ||      ------->     |       |
  HOH2C      CH      —H2O       H2C      CH                 H2C      CH
        \   /                       \   /                       \   //
        CH_CH3                      CH_CH3                      C_CH3
      Rhodinol                     Limonen                     Dipenten.
```

Optisch active Alkohole $C_{10}H_{18}O$, die dem Geraniol und Rhodinol nahestehen, sind **Coriandrol** aus Corianderöl, **Linalool** aus Linaloëoel (aus *Bursera Delpechiana*) u. a. m. (B. **26**, 2711).

Abkömmlinge der Alkohole.

1. Einfache und gemischte Aether.

Unter Aethern versteht man die *Oxyde der Alkoholradicale*. Vergleicht man die Alkohole mit den basischen Oxydhydraten, so sind die Aether den Metalloxyden vergleichbar. Man kann sie auch als Anhydride der Alkohole betrachten, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Alkoholmolecülen:

$$\begin{matrix} C_2H_5.OH \\ C_2H_5.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O$$

Aether mit zwei gleichen Alkoholradicalen heissen einfache Aether, Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen gemischte Aether:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O \qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > O$$

Aethyläther oder Diaethyläther — Methyl-aethyläther.

Die Metamerie der Aether untereinander beruht auf der Homologie der Alkoholradicale, welche der Sauerstoff zusammenhält (S. 31).

Von diesen Aethern muss man die sog. zusammengesetzten Aether oder die Ester unterscheiden (v. S. 141), welche ein Alkoholradical und ein Säureradical enthalten, wie

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix} > O$ Essigsäure-aethylester und $\begin{matrix} C_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix} > O$ Salpetersäureäthylester.

Dieselben besitzen ganz andere Eigenschaften als die Alkoholäther und werden für die Folge stets als Ester bezeichnet werden.

Von den Bildungsweisen der Aether seien folgende hervorgehoben:

1) Die wichtigste Bildungsweise ist ihre Entstehung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole. Dabei entstehen zunächst Alkylschwefelsäuren, die sich beim Erhitzen mit Alkoholen unter Aetherbildung umsetzen, wodurch man es in der Hand hat, einfache und gemischte Aether zu bereiten (Williamson, Chancel):

$$SO_2\begin{matrix} O.C_2H_5 \\ OH \end{matrix} + C_2H_5.OH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > O + SO_4H_2$$

Aethylschwefelsäure — Diaethyläther,

$$SO_2\begin{matrix} O.CH_3 \\ OH \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > O + SO_4H_2$$

Methylschwefelsäure — Methylaethyläther.

Lässt man das Gemenge zweier Alkohole auf Schwefelsäure einwirken, so erhält man gleichzeitig drei Aether, zwei einfache und einen gemischten.

Ganz in derselben Weise wirken auch andere, mehrbasische Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, ferner Salzsäure bei 170^0 und Sulfosäuren, z. B. Benzolsulfosäure bei 145^0 (F. Krafft B. **26**, 2829). Hierbei entsteht und zerfällt Benzolsulfosäureaethylester nach den Gleichungen:

$$C_6H_5SO_3H + C_2H_5OH = C_6H_5SO_3C_2H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5SO_3C_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5SO_3H + (C_2H_5)_2O.$$

2) Einwirkung der Alkylhaloïde auf die Natriumalkoholate in alkoh. Lösung, wobei auch gemischte Aether gebildet werden:

$$C_2H_5.ONa + C_2H_5Cl = \frac{C_2H_5}{C_2H_5}{>}O + NaCl$$

$$C_2H_5.ONa + C_3H_7Cl = \frac{C_2H_5}{C_3H_7}{>}O + NaCl.$$

Ueber die Geschwindigkeit des Verlaufs dieser Reactionen s. B. **22**, R. 381, 637.

3) Einwirkung der Alkylhaloïde auf Metalloxyde, namentlich auf Silberoxyd:

$$2C_2H_5J + Ag_2O = (C_2H_5)_2O + 2AgJ.$$

Aus diesen Bildungsweisen folgt die Constitution der Aether.

Eigenschaften. Die Aether sind neutrale, flüchtige, in Wasser nahezu unlösliche Körper. Die niedrigsten Glieder sind Gase, die nächst höheren Flüssigkeiten, die höchsten, wie Cetyläther, fest. Die Siedepunkte der Aether liegen stets beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole (A. **243**, 1).

Umwandlungen. In chemischer Beziehung sind die Aether sehr indifferent, da aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist.

1. Bei der Oxydation geben sie dieselben Producte, wie die entsprechenden Alkohole.

2. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt bilden sie Aetherschwefelsäuren.

3. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zerfallen sie in Alkylchloride:

$$\frac{C_2H_5}{CH_3}{>}O + PCl_5 = C_2H_5Cl + CH_3Cl + POCl_3.$$

4. Aehnlich verhalten sie sich beim Erhitzen mit den Haloïdwasserstoffsäuren, namentlich mit HJ-Säure:

$$\frac{C_2H_5}{CH_3}{>}O + 2HJ = C_2H_5J + CH_3J + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von HJ in der Kälte zerfallen sie in Alkohol und Jodid, und zwar entsteht bei den gemischten Aethern stets das Jodid des niedrigeren Radicales (B. **9**, 852; **26**, R. 718).

$$\frac{CH_3}{C_2H_5}{>}O + HJ = CH_3J + C_2H_5.OH.$$

5. Beim Erhitzen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure auf 150° werden viele Aether, namentlich die mit secundären und tertiären Alkylen, wie auch mit ungesättigten Alkylen (Allyl), in Alkohole gespalten (B. **10**, 1903).

A. Aether der gesättigten oder Paraffinalkohole.

Methyläther $(CH_3)_2O$ wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure gewonnen (B. **7**, 699) und bildet ein ätherisch riechendes Gas, das sich gegen —23° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure gegen 600 Vol. des Gases. Durch Einwirkung von Chlor entstehen aus ihm:

Chlormethyläther	$CH_2Cl.OCH_3$,	Sdep. 60°.
s-*Dichlormethyläther*	$CH_2Cl.O.CH_2Cl$,	„ 105°.
Perchlormethyläther	$CCl_3.O.CCl_3$,	siedet nicht unzersetzt.

Der Chlormethyläther entsteht auch aus Formaldehyd, Methylalkohol und Salzsäure (B. **26**, R. 933) und ebenso erhält man:

Brommethyläther Sdep. 87°, spec. Gew. 1,531 (12,5°).
Jodmethyläther „ 124°, „ „ 2,025 (15,9°).

Aethyläther oder „**Aether**" $(C_2H_5)_2O$ ist weitaus der wichtigste und auch am längsten bekannte Vertreter dieser Körperklasse.

Geschichte. Schon im 16. Jahrhundert kannte man den Aethyläther und seine Bildungsweise aus Alkohol und Schwefelsäure. Bis zu Anfang dieses Jahrhunderts sah man in ihm einen schwefelhaltigen Körper und nannte ihn deshalb zur Unterscheidung von anderen *ätherartigen* Verbindungen *Schwefeläther*. Den Aetherbildungsprocess, bei dem eine sehr kleine Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether umzuwandeln vermag, zählte man zu den sog. *katalytischen* Reactionen und die Aufklärung desselben bezeichnet einen der folgereichsten Fortschritte in der organischen Chemie.

Schon 1842 hatte Gerhardt im Gegensatz zu Liebig aus theoretischen Gründen gefolgert, dass im Aethermolecül nicht gleichviel Kohlenstoffatome, sondern doppelt so viele als im Alkoholmolecül vorhanden sein müssten, ohne seiner Ansicht allgemeine Anerkennung verschaffen zu können. Erst Williamson gelang es 1850 die Gerhardt'sche Auffassung durch eine neue Synthese des *Aethers* und der Aether überhaupt zu beweisen, nämlich durch Umsetzung von Natriumaethylat und Jodaethyl (s. Bildungsweise 2 S. 137). Den Aetherbildungsprocess aus Alkohol und Schwefelsäure erklärte Williamson nunmehr durch andauernde Zersetzung und Neubildung von Aethylschwefelsäure, vermittelt durch den mit ihr bei 140° in Berührung gebrachten Alkohol (A. **77**, 37; **81**, 73).

Chancel, dem Williamson mit der Veröffentlichung zuvorkam, hatte, unabhängig von Williamson, den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von aethylschwefelsaurem Kalium und Kaliumaethylat bereitet:

$$SO_4\begin{cases}C_2H_5\\K\end{cases} + O\begin{cases}C_2H_5\\K\end{cases} = SO_4\begin{cases}K\\K\end{cases} + O\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$$

Den Einwand, dass der Aether seines niedrigen Siedepunkts halber nicht die doppelte Anzahl Kohlenstoffatome im Molecül enthalten könnte, beseitigte Chancel durch den Hinweis auf den Siedepunkt des Essigsäureaethylesters. (Compt. rend. par Laurent et Gerhardt (1850) **6**, 369).

Aethylalkohol . . .	C_2H_5OH .	Sdep.	78°.
Aether	$(C_2H_5)_2O$ . .	„	35°.
Essigsäure	CH_3CO_2H .	„	118°.
Essigsäureaethylester	$CH_3CO_2C_2H_5$,	„	77°.

Damit war gezeigt, dass Aethylalkohol und Aether Substanzen sind, die dem Typus Wasser (S. 23) zugehören, d. h. die aufgefasst werden können als Wasser, in dem ein beziehungsweise zwei Wasserstoffatome durch Aethyl ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Darstellung. Der Aethyläther wird 1) aus Aethylalkohol mit Schwefelsäure bei 140° in einem continuirlichen Verfahren dargestellt. 2) Aus Benzolsulfosäure und Alkohol bei 135—145° (B. **26**, 2829).

Das zweite Verfahren besitzt den Vorzug, dass der Aethyläther nicht mit SO_2 verunreinigt ist, von dem man den nach dem ersten Verfahren

dargestellten rohen Aether durch Waschen mit Sodalösung befreien muss. Um den Aether wasserfrei zu erhalten, destillirt man ihn über Aetzkalk und trocknet schliesslich mit Natriumdraht (s. Acetessigester) bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet.

Prüfung auf Wasser und Alkohol. Ein Wassergehalt des Aethers kann durch Schütteln mit dem gleichen Volum CS_2 erkannt werden, indem alsdann eine Trübung auftritt. Auf Alkohol prüft man ihn durch Schütteln mit etwas Anilinviolett, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt.

Eigenschaften. Der Aethyläther ist eine bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, mit dem spec. Gew. 0,736 bei 0^0. Wasserfreier Aether gefriert nicht bis -80^0. Er siedet bei 35^0 und verdampft sehr rasch schon bei mittlerer Temperatur. Löst sich in 10 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol. Fast alle in Wasser unlöslichen Kohlenstoffverbindungen, wie die Kohlenwasserstoffe, Fette und Harze sind in ihm löslich. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Luft bilden sein Dämpfe ein explosives Gemenge. Seine Dämpfe bewirken beim Einathmen Bewusstlosigkeit, er wird daher zum Hervorrufen der Narkose bei chirurgischen Operationen verwendet (Simpson, 1848). Ein Gemenge von 3 Th. Alkohol mit 1 Th. Aether bildet die sog. *Hoffmann'schen Tropfen: Spiritus aetherëus.*

Mit Brom bildet der Aether eigenthümliche, krystallinische Additionsproducte, die dem sog. Bromhydrat vergleichbar sind; ebenso mit Wasser und verschiedenen Metallsalzen.

Umwandlungen. Ueber die Einwirkung der Luft auf Aether siehe Vinylalkohol (S. 133). Ozon verwandelt den Aether in ein explosives Hyperoxyd. Beim Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure auf 180^0 bildet er Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf gekühlten Aether entstehen:

Monochloräther $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$ Sdep. 98^0
1,2-Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$ „ 145^0
Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ Schmp. 68^0, zerfällt bei der Destillation in C_2Cl_6 und Trichloressigsäurechlorid $C_2Cl_3O.Cl$.

2, -Cl-, Br-, J-Aethyläther sind die Aether der Glycol-Cl-, Br-, J-hydrine.

s-Dichloräther $CH_3CHCl.O.CHCl.CH_3$, Sdep. 116^0, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd.

Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelz- und Siedepunkte einiger bekannteren einfachen und gemischten Aether:

Aethylmethyläther Sdep. 11^0; *n-Propylmethyläther* Sdep. 50^0; *n-Propyläther* Sdep. 86^0; *Isopropyläther* Sdep. $60-62^0$; *Isoamyläther* Sdep. 176^0; *Cetyläther* $(C_{16}H_{33})_2O$, Schmp. 55^0, Sdep. 300^0.

B. Aether ungesättigter Alkohole. Bei den ungesättigten Alkoholen (S. 133) wurde auseinandergesetzt, dass diejenigen Alkohole, bei denen das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht, sich leicht in Aldehyde beziehungsweise Ketone umwandeln und nur in Form von Verbindungen, vor allem der *Aether* bekannt geworden sind, so:

1. **Vinyläther** $(CH_2{=}CH)_2O$, Sdep. 39°, entsteht aus Vinylsulfid (S. 149) und Ag_2O. 2. **Perchlorvinyläther, Chloroxäthose** $(CCl_2{=}CCl)_2O$ entsteht aus Perchloraethyläther (s. o.) und K_2S. 3. **Vinylaethyläther**, Sdep. 35,5°, wird aus Jodaethyläther mit Natriumaethylat erhalten. 4. **Isopropenylaethyläther** $CH_3C(OC_2H_5){=}CH_2$, Sdep. 62-63°, aus Propylenbromid und alkoholischem Kali.

Auch vom Allyl- und Propargylalkohol sind die Aether bekannt: **Allyläther** $(CH_2{=}CH.CH_2)_2O$, Sdep. 85°; **Propargylaethyläther** $CH{\equiv}C.CH_2.O.CH_2CH_3$, Sdep. 80°, s. Propiolsäureaethylester.

---

2. Ester der Mineralsäuren.

Die zusammengesetzten Aether oder Ester (S. 137) entsprechen den Salzen, wenn man die Alkohole mit den Metallhydroxyden vergleicht. Wie Salze (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 59, 294) durch Vereinigung der Metallhydroxyde mit den Säuren entstehen, so die Ester durch Vereinigung der Alkohole mit den Säuren. Bei beiden Reactionen tritt Wasser als Nebenproduct auf:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Den Haloïdsalzen entsprechen die Halogenwasserstoffsäureester, die als Halogen-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe früher (S. 94) abgehandelt wurden. Den Sauerstoffsalzen entsprechen die Ester der anderen Säuren, die man daher als Derivate der Alkohole auffassen kann, in denen der *Alkoholwasserstoff* durch Säureradicale ersetzt oder als Derivate der Säuren, deren durch Metalle vertretbarer Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Unter die letztere Definition der Ester fallen auch die Ester der Halogenwasserstoffsäuren. Die verschiedene Auffassung der Ester als Abkömmlinge der Säuren einer- und als Abkömmlinge der Alkohole andrerseits kommt auch in der verschiedenen Benennungsweise der Ester zum Ausdruck:

$C_2H_5.O.NO_2$ oder $NO_2.O.C_2H_5$
Aethylnitrat **Salpetersäure-aethylester.**

In den mehrbasischen Säuren können alle Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, dann entstehen die neutralen Ester. Sind nicht alle Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt, so entstehen saure Ester, die noch den Charakter von Säuren haben, also Salze bilden und daher Estersäuren genannt werden und den sauren Salzen entsprechen:

$SO_2<^{OK}_{OK}$ — **neutrales Kaliumsulfat**
$SO_2<^{OK}_{OH}$ — **saures Kaliumsulfat.**

$SO_2<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$ — **Schwefelsäure-aethylester**
$SO_2<^{O.C_2H_5}_{OH}$ — **Aethylschwefelsäure.**

Zweibasische Säuren bilden zwei Reihen von Salzen und von Estern; dreibasische Säuren bilden drei Reihen von Salzen und von Estern.

Von den mehrbasischen Alkoholen leiten sich ausser den neutralen basische Ester ab, die den basischen Salzen (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 295) entsprechen, bei denen sich also nicht alle alkoholischen Hydroxylgruppen an der Esterbildung betheiligt haben.

Bildungsweisen der Ester. 1) Die Ester können durch directe Vereinigung von Alkoholen und Säuren, wobei zugleich Wasser gebildet wird, entstehen:

$$C_2H_5.OH + NO_2.OH = C_2H_5.O.NO_2 + H_2O.$$

Die Umsetzung findet jedoch nur allmählich, mit der Zeit fortschreitend statt; sie wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Neben dem Ester finden sich stets Alkohol und freie Säure, die nicht weiter aufeinander reagiren. Wenn man aber dem Reactionsgemenge den Ester entzieht (so durch Destillation), so kann eine fast vollständige Reaction erzielt werden.

Die mehrbasischen Säuren geben bei der Einwirkung auf Alkohole meist nur die primären Ester: die Ester- oder Aethersäuren.

Zwei weitere allgemeine Bildungsweisen der Ester zeigen, wie berechtigt es ist, sie entweder als Abkömmlinge von Alkoholen oder als solche von Säuren aufzufassen: Man lässt entweder 2) auf die Alkali- oder Silbersalze der Säuren Alkylhaloïde einwirken:

$$NO_2.O.Ag + C_2H_5J = NO_2.O.C_2H_5 + AgJ$$

oder 3) bringt die Alkohole oder die Metallalkoholate mit Säurechloriden zusammen:

$$2C_2H_5.OH + SO_2Cl_2 = SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + 2HCl$$

$$3C_2H_5.OH + BCl_3 = B(O.C_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Eigenschaften. Die neutralen Ester sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und fast alle flüchtig, die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein bequemes Mittel, um die Moleculargrösse und somit auch die Basicität der Säuren festzustellen. Die Aethersäuren sind nicht flüchtig, in Wasser löslich und bilden mit den Basen Salze.

Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen alle Ester, besonders leicht die Aethersäuren, in Alkohole und Säuren. Noch leichter werden die Ester durch Erwärmen mit Kali- oder Natronhydrat in wässeriger oder alkoholischer Lösung zerlegt, eine Operation, die Verseifung genannt wird, weil die Seifen, d. h. die Kalium- und Natriumsalze höherer Fettsäuren (s. diese) durch diese Reaction aus den Fetten, den Glycerinestern dieser höheren Fettsäuren entstehen:

$$NO_2.OC_2H_5 + KOH = C_2H_5OH + NO_2.OK.$$

A. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben aus Alkoholen und Salpetersäure dar, wobei man die salpetrige Säure, die immer in Folge von Oxydations-Nebenreactionen auftritt, durch Zusatz von Harnstoff zerstört:

$$CO(NH_2)_2 + 2NO_2H = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O.$$

Die salpetrige Säure leitet nämlich, wenn sie in grösseren Mengen auftritt, eine Zersetzung der Salpetersäureester ein, die alsdann mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft.

Salpetersäure-methylester, *Methylnitrat* $CH_3O.NO_2$, siedet bei 66^0; spec. Gew. 1,182 bei 20^0. Beim Erhitzen auf 150^0 oder durch Schlag explodirt Methylnitrat sehr heftig.

Salpetersäure-aethylester, *Aethylnitrat* $C_2H_5.O.NO_2$, Sdep. 86^0, bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,112 bei 15^0. Er ist in Wasser fast unlöslich und brennt mit weissem Licht; bei plötzlichem starkem Erhitzen kann Explosion eintreten. Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man das salpetersaure Salz des Aethylamins. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin.

Der **Propylester** $C_3H_7.ONO_2$ (B. **14**, 421) siedet bei 110^0, der **Isopropylester** bei $101-102^0$, der **Isobutylester** bei 123^0.

B. Ester der salpetrigen Säure.

Die Ester der salpetrigen Säure sind mit den Nitroparaffinen (S. 155) isomer. In beiden findet sich die Gruppe NO_2; aber während in den Nitrokörpern der Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, wird die Bindung in den Estern durch Sauerstoff vermittelt:

$C_2H_5.NO_2$	$C_2H_5.O.NO$
Nitroaethan	Salpetrigsäure-aethylester.

Entsprechend ihrer verschiedenen Structur zerfallen die Salpetrigsäureester durch Einwirkung der Alkalien in Alkohole und salpetrige Säure, während die Nitrokörper keine Zersetzung erleiden. Durch nascirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) werden nur letztere in Amine verwandelt, während die Ester verseift werden.

Die Ester der salpetrigen Säure entstehen 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohole; 2) neben den weit höher siedenden Nitroparaffinen bei der Einwirkung der Jodalkyle auf Silbernitrit (B. **25**, R. 571).

Salpetrigsäure-methylester, *Methylnitrit* $CH_3.O.NO$, siedet bei -12^0.

Salpetrigsäure-aethylester, *Aethylnitrit* $C_2H_5.O.NO$, ist eine bewegliche, gelbliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,947 bei 15^0, die bei $+16^0$ siedet. Er ist in Wasser unlöslich und riecht apfelartig. Man stellt ihn dar durch Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Alkohol (A. **253**, 251 Anm.). Er ist der wirksame Bestandtheil des officinellen *Spiritus Aetheris nitrosi.*

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich Aethylnitrit allmählich unter Entwickelung von Stickoxyd; unter Umständen kann Explosion eintreten. Durch Schwefelwasserstoff wird er in Alkohol und Ammoniak zersetzt.

Normales **Butylnitrit** $C_4H_9.O.NO$, siedet bei 75^0, das secundäre bei 68^0, das tertiäre bei 77^0.

Salpetrigsäure-isoamylester $C_5H_{11}.O.NO$, durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Salpetersäure erhalten, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 96° siedet; spec. Gew. 0,902. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 250° findet Verpuffung statt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Amylalkohol und Ammoniak zerlegt. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wird er in Methylnitrit und Amylalkohol umgesetzt, mit Aethylalkohol entsteht ebenso Aethylnitrit (B. **20**, 656).

Das Amylnitrit *„Amylium nitrosum“* findet in der Medicin und zur Herstellung von Nitroso- und Diazoverbindungen Verwendung.

Anhang: **Diazoaethoxan** $C_2H_5O\text{-}N{=}N\text{-}OC_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Nitrosylsilber NOAg und ist vielleicht der Ester der untersalpetrigen Säure (B. **11**, 1630).

C. Ester der Schwefelsäure.

1) Die **neutralen Ester** entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf schwefelsaures Silber SO_4Ag_2; ferner werden sie in geringerer Menge beim Erhitzen der Aetherschwefelsäuren oder der Alkohole mit Schwefelsäure gebildet, und können dem Reactionsproduct mittelst Chloroform entzogen werden. Sie bilden schwere, in Aether lösliche, pfeffermünz-ähnlich riechende Flüssigkeiten, die fast unzersetzt sieden. Im Wasser sinken sie unter und zersetzen sich allmählich in Aetherschwefelsäure und Alkohol:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Dimethylester $SO_2(O.CH_3)_2$, Sdep. 188°. **Diaethylester** $SO_2(O.C_2H_5)_2$, Sdep. 208°; er entsteht auch aus SO_3 und $(C_2H_5)_2O$ und bildet beim Erhitzen mit Alkohol Aethylschwefelsäure und Aethylaether (B. **13**, 1699; **15**, 947).

2) Die **Aetherschwefelsäuren** entstehen 1) beim Mengen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure:

$$SO_2(OH)_2 + C_2H_5.OH = SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O.$$

Die Reaction findet unter Erwärmung statt, ist jedoch keine vollständige (S. 142). Durch Baryumcarbonat wird die überschüssige Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, während die leicht löslichen Baryumsalze der Aetherschwefelsäuren aus dem Filtrat beim Eindampfen auskrystallisiren. Oder man stellt mittelst Bleicarbonat die Bleisalze dar. Die freien Säuren erhält man aus den Baryumsalzen durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure, aus den Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff.

Auch secundäre Alkohole vermögen bei vorsichtigem Mischen der abgekühlten Componenten Aetherschwefelsäuren zu bilden, z. B. Aethylpropylcarbinol (B. **26**, 1203).

2) Ferner entstehen die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung der Alkylene mit conc. Schwefelsäure (S. 88).

Eigenschaften: Die Aetherschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillirbare Flüssigkeiten, die zuweilen krystallisirbar sind. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. 1. Beim

Kochen oder Erwärmen mit Wasser werden sie in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O = SO_4H_2 + C_2H_5OH.$$

2. Beim Destilliren zerfallen sie in Schwefelsäure und Alkylene (S. 88).
3. Beim Erhitzen mit Alkoholen bilden sie die einfachen und gemischten Aether (S. 137).

Sie reagiren stark sauer und bilden Salze, die in Wasser leicht löslich sind und meist leicht krystallisiren. Beim Kochen mit Wasser werden die Salze allmählich in Sulfate und Alkohol zerlegt. Die Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren werden vielfach zu verschiedenen Reactionen angewandt. So bilden sie mit KSH und K_2S die Mercaptane und Thioaether (S. 148), mit den Salzen der Fettsäuren die Ester derselben, mit KCN die Alkylcyanide u. s. w.

Methylschwefelsäure $SO_4(CH_3)H$ ist ein dickes Oel.

Aethylschwefelsäure $SO_4(C_2H_5)H$ wird durch Mengen von Alkohol (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.) dargestellt. Das **Kaliumsalz** $SO_4(C_2H_5)K$ krystallisirt wasserfrei in Tafeln. **Calciumsalz** und **Baryumsalz** krystallisiren mit $2H_2O$ (A. **218**, 300).

Aetherschwefelsäurechloride auch Chlorsulfonsäureester genannt, entstehen 1. durch Einwirkung von Sulfurylchlorid (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 217) auf Alkohole:

$$C_2H_5.OH + SO_2Cl_2 = SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix} + HCl.$$

Aethylschwefelsäurechlorid

2. Durch Einwirkung von PCl_5 auf ätherschwefelsaure Salze. 3. Durch Vereinigung von Olefinen und $Cl.SO_3H$. 4. Durch Vereinigung von SO_3 und Chloralkylen. 5. Durch Einwirkung von SO_2 auf Unterchlorigsäureester (B. **19**, 860):

$$SO_2 + ClO.C_2H_5 = SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Sie bilden stechend riechende Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie in der Kälte nur langsam zerlegt unter Bildung von Aetherschwefelsäuren. Beim Mengen mit Alkohol entwickeln sie stürmisch Aethylchlorid unter Bildung von Aetherschwefelsäuren.

Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5.O.SO_2Cl$ siedet gegen 152°. **Methylschwefelsäurechlorid** $CH_3.O.SO_2Cl$ siedet bei 132°.

D. Ester der symmetrischen schwefligen Säure.

Für die empirische Formel der schwefligen Säure SO_3H_2 sind zwei Structurfälle möglich:

$$SO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad HSO_2.OH.$$

Symm. schweflige Säure. Unsymm. schweflige Säure.

Die Mineralsalze der schwefligen Säure scheinen der Formel 2 zu entsprechen, so dass in ihnen ein Metallatom an Schwefel gebunden ist:

$Ag.SO_2.OAg$ Silbersulfit — $K.SO_2.OH$ Primäres Kaliumsulfit.

Denn das Silbersulfit: $AgSO_2OAg$, gibt mit Jodaethyl den Aethylsulfosäureäthylester $C_2H_5.SO_3C_2H_5$, der beim Behandeln mit Kalilauge nur eine Aethylgruppe abspaltet und Aethylsulfosäure $C_2H_5SO_3H$ liefert, das Oxydationsproduct des Aethylmercaptans C_2H_5SH. Die *Sulfosäuren* und ihre Ester, die man als die Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure zu betrachten hat, werden im Anschluss an die *Mercaptane* abgehandelt.

Die Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid (A. **111**, 93) $SOCl_2$ (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 204), oder Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf Alkohole:

$$SOCl_2 + 2C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2HCl \text{ und}$$
$$S_2Cl_2 + 3C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + C_2H_5.SH + 2HCl.$$

Das zugleich entstehende Mercaptan erleidet eine weitere Zersetzung. Sie bilden in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeiten, pfeffermünzähnlich riechend, und werden durch Wasser, namentlich beim Erhitzen, in Alkohole und schweflige Säure gespalten.

Schwefligsäure-methylester, *Methylsulfit* $SO(O.CH_3)_2$, siedet bei 121⁰. **Aethylsulfit** $SO(O.C_2H_5)_2$ siedet bei 161⁰; spec. Gew. 1,106 bei 0⁰. Mit PCl_5 entsteht aus ihm das **Chlorid** $ClSOOC_2H_5$, eine bei 122⁰ siedende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol, SO_2 und HCl zerlegt wird; es ist isomer mit dem Aethylsulfosäurechlorid $C_2H_5.SO_2Cl$ (S. 153). Mischt man den Aethylester mit einer verdünnten Lösung der aequivalenten Menge KOH, so scheidet sich ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Kaliumsalz $KOSOOC_2H_5$ aus, das als ein Salz der nicht beständigen aethylschwefligen Säure zu betrachten ist.

E. Ester der unterchlorigen Säure und der Ueberchlorsäure.

Aus der freien Säure und Alkoholen sind die stechend riechenden, explosiven Ester der unterchlorigen Säure (B. **18**, 1767; **19**, 857), aus dem Silbersalz und Jodalkylen die explosiven Ester der Ueberchlorsäure erhalten worden.

Methylhypochlorit siedet bei 12⁰, **Aethylhypochlorit** bei 36⁰. Ueber das Verhalten der Alkylhypochlorite zu SO_2 s. S. 145 und gegen Cyankalium siehe *Chlorimidokohlensäureester*.

F. Ester der Borsäure, der Orthophosphorsäure, der symmetrischen phosphorigen Säure, der Arsensäure, der symmetrischen arsenigen Säure und der Kieselsäuren.

Man stellte die Ester der genannten Säuren durch Einwirkung von BCl_3, $POCl_3$, PCl_3, $AsBr_3$, $SiCl_4$, Si_2OCl_6 auf Alkohole und Natriumalkoholate dar; sie zerfallen beim Verseifen mit Alkalilauge sämmtlich in Alkohole und die Alkalisalze der betreffenden anorganischen Säuren. Die meisten werden schon mit Wasser ganz oder theilweise zersetzt.

Borsäuremethylester $B(OCH_3)_3$, Sdep. 65⁰; $B(OC_2H_5)_3$, Sdep. 119⁰; brennen mit grüner Flamme.

Phosphorsäuretriaethylester $PO(OC_2H_5)_3$, Sdep. 215⁰.

Symm. Phosphorigsäuretriaethylester $P(OC_2H_5)_3$, Sdep. 191⁰.

Ueber alkylirte Abkömmlinge der unsymmetrischen phosphorigen und der unterphosphorigen Säure — die *Phospho-* und *Phosphinsäuren* — vergl. *Phosphine* und *Phosphorbasen* (S. 171).

Arsensäuretriaethylester $AsO(OC_2H_5)_3$, Sdep. 235°, entsteht aus arsensaurem Silber und Jodaethyl.

Symm. Arsenigsäuretriaethylester $As(OC_2H_5)_3$, Sdep. 166°.

Ueber die den *Phospho-* und *Phosphinsäuren* entsprechenden Abkömmlinge des Arsens vergl. die *Arsenbasen* (S. 174).

Orthokieselsäureaethylester $Si(OC_2H_5)_4$, Sdep. 165°; $Si(OCH_3)_4$, Sdep. 120—122°.

Dikieselsäureaethylester $Si_2O(OC_2H_5)_6$, Sdep. 236°.

Metakieselsäureaethylester $SiO(OC_2H_5)_2$ siedet gegen 360°.

Die Kieselsäureester verbrennen mit glänzend weisser Flamme. Die Ortho- und Metakieselsäureaethylester entsprechen dem Ortho- bezw. Meta- oder gewöhnlichen Kohlensäureester: $C(OC_2H_5)_4$ und $CO(OC_2H_5)_2$.

---

3. Schwefelverbindungen der Alkoholradicale.

Wie den Hydroxyden und Oxyden der Metalle die Sulfhydrate und Sulfide, so entsprechen den Alkoholen die Thioalkohole, Mercaptane oder Alkylsulfhydrate und den Aethern die Thioaether oder Alkylsulfide; den Alkalipolysulfiden entsprechen Alkylpolysulfide:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S;\quad \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}S;\quad \underset{\text{Aethylsulfhydrat}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S};\quad \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}S;\quad \underset{\text{Aethylsulfid}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S}$$

$$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}S_2;\quad \underset{\text{Aethyldisulfid.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2}$$

A. **Mercaptane, Thioalkohole und Alkylsulfhydrate.** Während die Mercaptane im Allgemeinen den Alkoholen ähnlich sind, unterscheiden sie sich dadurch zunächst von ihnen, dass der in den Alkoholen fast nur durch Alkalimetalle ersetzbare Wasserstoff in den Mercaptanen auch durch Schwermetalle vertreten werden kann. Besonders leicht setzen sich die Mercaptane mit Quecksilberoxyd um zu krystallinischen Verbindungen:

$$2C_2H_5.SH + HgO = (C_2H_5.S)_2Hg + H_2O.$$

Daher auch ihre Bezeichnung als Mercaptane (von *Mercurium captans*). Die Metallverbindungen der Mercaptane werden Mercaptide genannt.

Bildungsweisen der Mercaptane.

1) Aus Alkylhaloïden und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5.SH + KCl.$$

2) Durch Destillation der aetherschwefelsauren Salze und der neutralen Ester der Schwefelsäure $SO_2(OC_2H_5)_2$ mit Kaliumsulfhydrat (S. 145):

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown OK\end{matrix} + KSH = C_2H_5.SH + SO_4K_2.$$

3) Durch Ersatz des Sauerstoffs der Alkohole durch Schwefel mittelst Phosphorsulfid:

$$5C_2H_5.OH + P_2S_5 = 5C_2H_5.SH + P_2O_5.$$

4) Durch Reduction der Chloride der Sulfosäuren (S. 152):

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5SH + HCl + 2H_2O.$$

Eigenschaften und Umwandlungen der Mercaptane.

Die Mercaptane sind farblose, in Wasser meist unlösliche, widrig knoblauchartig riechende Flüssigkeiten.

1) Durch gelinde Oxydation mit concentrirter Schwefelsäure, Sulfurylchlorid oder Jod werden die Mercaptane oder Mercaptide in Disulfide (s. diese) verwandelt.

2) Durch Salpetersäure werden dagegen die Mercaptane in Sulfonsäuren umgewandelt, aus denen sie durch Reduction entstehen (s. o.).

3) Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Mercaptane zu den sog. Mercaptalen und Mercaptolen, z. B. zu $CH_3CH(SC_2H_5)_2$, $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$, die später im Anschluss an die Aldehyde und Ketone abgehandelt werden (S. 201, 214).

Aethylmercaptan, Mercaptan C_2H_5SH, Sdep. 36°, spec. Gew. 0,829 bei 20°, ist das wichtigste Mercaptan und das zuerst entdeckte (1834 Zeise, A. **11**, 1). Es wird trotz des furchtbaren Geruches technisch dargestellt aus Chloraethyl und Kaliumsulfhydrat und dient zur Bereitung von Sulfonal (S. 214). Es ist in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Das Quecksilbermercaptid $(C_2H_5.S)_2Hg$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 86° schmelzen und in Wasser nur wenig löslich sind. Mengt man Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von $HgCl_2$, so wird die Verbindung $C_2H_5.S.HgCl$ gefällt. Die Kalium- und Natriumverbindungen erhält man am besten durch Auflösen der Metalle in mit Aether verdünntem Mercaptan oder durch Einwirkung der Alkoholate; sie krystallisiren in weissen Nadeln.

Methylmercaptan CH_3SH, Sdep. 58°; **n-Propylmercaptan**, Sdep. 68°; **Isopropylmercaptan**, Sdep. 58—60°; **n-Butylmercaptan**, Sdep. 98°; **Allylmercaptan** C_3H_5SH, Sdep. 90°.

B. **Sulfide** oder **Thioäther** erhält man, entsprechend den Mercaptanen, 1) durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Kaliumsulfid; 2) durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze und

Kaliumsulfid; 3) aus Aethern mit P_2S_5; 4) durch Erhitzen der Bleiverbindungen der Mercaptane:

1. $2C_2H_5Cl + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2KCl$
2. $2SO_2 \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OK \end{matrix} + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2SO_4K_2$
3. $5(C_2H_5)_2O + P_2S_5 = 5(C_2H_5)_2S + P_2O_5$
4. $(C_2H_5S)_2Pb = (C_2H_5)_2S + PbS.$

Ferner 5) aus Alkylhaloïden und Kalium- oder Natriummercaptiden, wobei auch gemischte Thioäther erhalten werden können:

5. $C_2H_5SNa + C_2H_5J = (C_2H_5)_2S + NaJ$
   $C_2H_5SNa + C_3H_7J = C_2H_5.S.C_3H_7 + NaJ.$

Den Bildungsweisen 1., 2. und 5. stehen entsprechende Aetherbildungsweisen gegenüber.

Wie die Mercaptane sind auch die Sulfide farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, von widrigem Geruch.

Umwandlungen. Die Sulfide sind durch ihre Additionsfähigkeit ausgezeichnet, 1) verbinden sie sich mit Br_2 und 2) mit Metallchloriden, z. B. $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$, $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4$, 3) mit Jodalkylen zu Sulfinjodiden (S. 150). 4) Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfoxyden (S. 151) und Sulfonen (S. 151) oxydirt.

Methylsulfid $(CH_3)_2S$, Sdep. 37,5°; **Aethylsulfid** $(C_2H_5)_2S$, Sdep. 91°; **n-Propylsulfid** $(C_3H_7)_2S$, Sdep. 130—135°; **n-Butylsulfid** $(C_4H_9)_2S$, Sdep. 182°; **Isobutylsulfid** $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2S$, Sdep. 173°; **Cetylsulfid** $(C_{16}H_{33})_2S$, Smp. 57°.

Wichtiger als die Sulfide der Grenzalkohole sind die in der Natur vorkommenden Sulfide des Vinyl- und Allylalkohols, besonders das letztere.

Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$ bildet den Hauptbestandtheil des Oels von *Allium ursinum* und ist dem Allylsulfid ganz ähnlich. Es siedet bei 101°; spec. Gew. 0,9125. Mit 6 Atomen Brom verbindet es sich zu $(C_2H_3Br_2)_2SBr_2$. Durch Einwirkung von Silberoxyd wird es in Vinylaether (S. 141) verwandelt (A. **241**, 90).

Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöles, des Oeles aus den Zwiebeln von *Allium sativum*, und wird durch Destillation des Knoblauchs mit Wasser erhalten (Wertheim, 1844). Es findet sich auch in vielen *Cruciferen*. Künstlich erhält man es durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das in Wasser nur wenig löslich ist. Siedet bei 140°. Mit alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$ und $PtCl_4$ gibt es krystallinische Niederschläge. Mit Silbernitrat bildet es die krystallinische Verbindung $(C_3H_5)_2S.2NO_3Ag$.

Durch Erhitzen der Quecksilberverbindung (s. o.) mit Rhodankalium wird das Allylsulfid in Allylsenföl verwandelt. In analoger Weise entsteht aus Vinylsulfid Vinylsenföl.

C. **Alkyldisulfide** entstehen 1) in analoger Weise wie die Alkylmonosulfide durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze oder Halogenalkyle mit Kaliumdisulfid. 2) Durch Einwirkung von Jod oder conc. Schwefelsäure auf Mercaptide. 3) Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Mercaptane:

$$1.\ 2SO_2{}^{OC_2H_5}_{OK} + K_2S_2 = (C_2H_5)_2S_2 + 2SO_4K_2$$

$$2.\ 2C_2H_5SK + J_2 = C_2H_5S\text{–}SC_2H_5 + 2KJ$$

$$3.\ 2C_2H_5SH + SO_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2HCl.$$

Gemischte Alkyldisulfide werden durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge zweier Mercaptane erhalten (B. **19**, 3132).

Durch nascirenden Wasserstoff werden die Alkyldisulfide zu Mercaptanen reducirt, durch Zinkstaub in Zinkmercaptide verwandelt:

$$(C_2H_5)_2S_2 + Zn = (C_2H_5S)_2Zn.$$

Mit Kaliumdisulfid erhitzt, entstehen Mercaptide (B. **19**, 3129, vgl. auch *Phenyldisulfid*) mit verdünnter Salpetersäure Thiosulfonsäureester (S. 153).

Methyldisulfid $(CH_3)_2S_2$, Sdep. 112°. **Aethyldisulfid** $(C_2H_5)_2S_2$, Sdep. 151°, sind knoblauchartig riechende Oele.

D. **Sulfinverbindungen.** 1) Die Alkylsulfide oder Thioaether vereinigen sich schon bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erhitzen, mit den Jodiden, den Bromiden und Chloriden der Alkoholradicale zu krystallinischen Verbindungen:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = (C_2H_5)_3\overset{IV}{S}J$$

Triaethylsulfinjodid,

welche den Halogenverbindungen der stark basischen Radicale ganz analog sind. Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird in ihnen das Halogenatom durch Hydroxyl ersetzt und es entstehen Hydroxyde, die sich dem Kalihydrat ähnlich verhalten:

$$(C_2H_5)_3SJ + AgOH = (C_2H_5)_3S.OH + AgJ.$$

2) Die Sulfinhaloïde entstehen auch durch Erhitzen der Schwefeläther mit den Halogenwasserstoffen und 3) der Alkylsulfide mit Jod (B. **25**, R. 641):

$$2(C_2H_5)_2S + HJ = (C_2H_5)_3SJ + C_2H_5.SH.$$

$$4(CH_3)_2S + J_2 = 2(CH_3)_3SJ + (CH_3)_2S_2.$$

4) Aehnlich wirken auch Säurechloride. 5) Aus Metallsulfiden mit Jodmethyl:

$$SnS + 3CH_3J = SnJ_2 + (CH_3)_3SJ.$$

Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf die Sulfide höherer Alkyle werden die letzteren durch die niederen Alkyle verdrängt (B. **8**, 825). $(C_2H_5)_2S.CH_3J$ und ${}^{CH_3}_{C_2H_5}{>}S.C_2H_5.J$ sind nicht isomer, wodurch eine Verschiedenheit der 4 Valenzen des Schwefels erwiesen wäre, sondern identisch (B. **22**, R. 648).

Die Hydroxyde der Sulfine bilden krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper, von stark basischer Reaction. Gleich den Alkalien fällen sie aus Metallsalzen Metallhydroxyde, scheiden aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, absorbiren CO_2 und sättigen die Säuren unter Bildung neutraler Salze:

$$(C_2H_5)_3S.OH + NO_3H = (C_2H_5)_3S.NO_3 + H_2O.$$

Wir finden somit beim Schwefel (wie auch beim Selen und Tellur) ähnliche Verhältnisse wie bei den Elementen der Stickstoffgruppe. Wie Stickstoff und Phosphor durch Vereinigung mit 4 Atomen Wasserstoff (wie auch mit Alkoholradicalen) die Gruppen Ammonium NH_4 und Phosphonium PH_4 bilden, die den Alkalimetallen ganz ähnliche Verbindungen geben —, ebenso bildet der Schwefel und seine Analogen mit drei einwerthigen Alkylen die Sulfonium- oder Sulfinverbindungen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch andere Metalloïde und die wenig positiven Metalle, wie Blei und Zinn; durch Anlagerung von Wasserstoff oder Alkylen erlangen sie einen stark basischen metallischen Charakter (siehe die metallorganischen Verbindungen).

Trimethylsulfinjodür $(CH_3)_3SJ$ ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen Nadeln. Bei 215° zerfällt es glatt in Methylsulfid und Jodmethyl. Aus der Lösung des Chlorids wird durch Platinchlorid, das dem Platinsalmiak sehr ähnliche Chloroplatinat $[(CH_3)_3SCl]_2.PtCl_4$. **Trimethylsulfinoxydhydrat** $(CH_3)_3SOH$ bildet zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Krystalle.

Ueber Brechungsvermögen und Gefrierpunktserniedrigung von Sulfinverbindungen (B. **24**, R. 906).

E. **Sulfoxyde und Sulfone** sind, wie erwähnt wurde (S. 149), die Oxydationsproducte der Sulfide mit Salpetersäure:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!S \longrightarrow \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!SO \longrightarrow \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!SO_2$$

Aethylsulfid — Aethylsulfoxyd — Aethylsulfon.

Die *Sulfoxyde*, die man mit den Ketonen vergleichen kann, werden durch nascirenden Wasserstoff wieder zu Sulfiden reducirt. **Methyl-** und **Aethylsulfoxyd** bilden dicke Oele, die sich mit Salpetersäure vereinigen: $(CH_3)_2SO.NO_3H$. Aus diesen Salzen werden die freien Sulfoxyde durch Baryumcarbonat abgeschieden. **Methylsulfoxyd** entsteht auch aus **Methylsulfbromid** $(CH_3)_2SBr_2$ durch Silberoxyd.

Die *Sulfone*, die aus den Sulfoxyden mit rauchender Salpetersäure oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden, könnten auch als Ester der Alkylsulfinsäuren (S. 154) betrachtet werden, da sie aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkyljodiden gebildet werden:

$$C_2H_5.SO_2K + C_2H_5J = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!SO_2 + KJ.$$

Allein sie sind keine wahren Ester, sondern durch ihre ausserordentliche Beständigkeit ausgezeichnete Verbindungen, in denen die beiden Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind. Sie sind nicht reducirbar zu Sulfiden.

Methylsulfon $(CH_3)_2SO_2$ schmilzt bei 109° und siedet bei 238°.
Aethylsulfon $(C_2H_5)_2SO_2$ „ „ 70° „ „ „ 248°.

Alkylsulfosäuren, Alkylthioschwefelsäuren, Alkylthiosulfosäuren und Alkylsulfinsäuren.

Es sind dies Verbindungen von den allgemeinen Formeln:

$R'.SO_2OH$	$R'S.SO_3H$	$R'.SO_2SH$	$R'.SO_2H$
$C_2H_5.SO_2OH$	$C_2H_5S.SO_3H$	$C_2H_5.SO_2SH$	$C_2H_5.SO_2H$
Aethylsulfosäure	**Aethylthioschwefelsäure**	**Aethylthiosulfosäure**	**Aethylsulfinsäure.**

F. Sulfosäuren.

Die Sulfosäuren oder Sulfonsäuren enthalten die an Kohlenstoff gebundene Sulfogruppe $-SO_2.OH$, wie aus ihrer Bildung durch Oxydation der Mercaptane und aus ihrer Umwandlung in Mercaptane (S. 148) folgt. Sie können als Esterderivate der unsymmetrischen schwefligen Säure $HSO_2.OH$ betrachtet werden (S. 146).

Bildungsweisen. 1) Ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen auf schwefligsaure Alkalisalze, ihre Ester durch Einwirkung von Jodalkylen auf schwefligsaures Silber:

$$K.SO_2.OK + C_2H_5J = \underset{\text{Aethylsulfosaures Kalium}}{C_2H_5.SO_2.OK} + KJ$$

$$Ag.SO_2OAg + 2C_2H_5J = \underset{\text{Aethylsulfosäureaethylester.}}{C_2H_5.SO_2OC_2H_5} + 2AgJ$$

2) Durch Oxydation a) der Mercaptane, b) der Alkyldisulfide, c) der Alkylthiocyanate mittelst Salpetersäure:

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_5SH \\ [C_2H_5S]_2 \\ C_2H_5.S.CN \end{array}\right\} \xrightarrow{O} C_2H_5.SO_3H.$$

3) Durch Oxydation gehen die Alkylsulfinsäuren sehr leicht in Sulfosäuren über.

4) Können die Sulfosäuren auch durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd SO_3 auf Alkohole, Aether und verschiedene andere Körper entstehen, eine Reaction, die bei den Benzolkörpern ganz allgemein und sehr leicht stattfindet.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Alkylsulfosäuren bilden dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die meistens krystallisirbar sind. Beim Erhitzen erleiden sie Zersetzung. Durch Kochen mit Alkalilauge werden sie nicht verändert; nur beim Schmelzen mit festen Alkalien zerfallen sie in Sulfite und Alkohole:

$$C_2H_5.SO_2.OK + KOH = C_2H_5.OH + KSO_2.OK.$$

Durch Einwirkung von PCl_5 entstehen aus den Sulfosäuren die Chloride, wie $C_2H_5.SO_2Cl$, welche durch nascirenden Wasserstoff zu Mercaptanen reducirt werden, und bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die neutralen Ester $C_2H_5.SO_3.C_2H_5$ bilden (S. 153).

Viele dieser Reactionen zeigen deutlich, dass in den Sulfosäuren die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist, und dass daher wahrscheinlich auch in den Salzen der schwefligen Säure das eine Metallatom sich in directer Bindung mit Schwefel befindet. Die Sulfosäureester sieden beträchtlich höher als die Ester der symmetrischen schwefligen Säure (S. 146). Während die letzteren durch Alkalien in Sulfite und Alkohol zerlegt werden, wird den Sulfosäureestern nur eine, die nicht mit Schwefel unmittelbar verbundene Alkylgruppe weggenommen.

Die **Methylsulfosäure** CH_3SO_3H ist von Kolbe 1845 synthetisch aus Schwefelkohlenstoff bereitet worden, indem er denselben in das Chlorid der Trichlormethylsulfosäure CCl_3SO_2Cl, dieses in die *Trichlormethylsulfosäure* (s. d.) selbst überführte, aus der durch Reduction mit Natriumamalgam die Methylsulfosäure, wie aus Trichloressigsäure (s. d.) die Essigsäure entsteht (A. **54**, 174):

$$C + 2S = CS_2 \longrightarrow CCl_3.SO_2Cl \longrightarrow CCl_3SO_3H \longrightarrow CH_3SO_3H.$$

Die Trichlormethylsulfosäure wird später im Anschluss an die Kohlensäure abgehandelt.

Baryumsalz $(CH_3SO_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$.
Methylsulfochlorid CH_3SO_2Cl, Sdep. 160°.

Die **Aethylsulfosäure** $C_2H_5SO_3H$ wird durch concentrirte Salpetersäure zu *Aethylschwefelsäure* $C_2H_5.O.SO_3H$ (S. 144) oxydirt.

Bleisalz $(C_2H_5SO_3)_2Pb$, leicht löslich. **Methylester** $C_2H_5SO_3CH_3$, Sdep. 198°. **Aethylsulfochlorid** $C_2H_5SO_2Cl$, Sdep. 177°. **Aethylester** $C_2H_5SO_3C_2H_5$, Sdep. 213,4°.

G. Alkylthioschwefelsäuren.

1) Man erhält die schön krystallisirenden Alkalisalze der Alkylthioschwefelsäuren durch Einwirken von primären gesättigten Alkyljodiden (B. 7, 646, 1157) oder Alkylbromiden (B. 26, 996) auf unterschwefligsaure Alkalien:

$$C_2H_5J + NaS.SO_3Na = C_2H_5S.SO_3Na + NaJ.$$

Das aethylthioschwefelsaure Natrium wird nach seinem Entdecker das Bunte'*sche Salz* genannt. 2) Es entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriummercaptid und Natriumsulfit:

$$C_2H_5SNa + NaSO_3Na + J_2 = C_2H_5S.SO_3Na + 2NaJ.$$

Die freien Säuren sind nicht beständig. Beim Erhitzen zerfallen die Salze in Disulfide, Dikaliumsulfat und Schwefeldioxyd.

H. Alkylthiosulfosäuren.

Auch diese Säuren sind nur in Form von Salzen und Estern beständig, die mit den Salzen und Estern der Alkylthioschwefelsäure isomer sind und auf folgende Weise entstehen: Durch Einwirkung der Sulfosäurechloride auf Schwefelkaliumlösung:

$$C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2.SK + KCl.$$

Die Ester der Alkylthiosulfosäuren $R.SO_2.SR$, früher als Alkyldisulfoxyde $R_2S_2O_2$ bezeichnet, entstehen 1) aus den Alkalisalzen durch Einwirkung von Alkylbromiden (B. 15, 123):

$$C_2H_5.SO_2.SK + C_2H_5Br = C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5 + KBr;$$

ferner 2) durch Oxydation der Mercaptane und Alkyldisulfide mit verdünnter Salpetersäure:

$$\begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix}$$

Die Alkylthiosulfosäureester sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von widrigem Geruch (B. 19, 1241, 3131). **Aethylthiosulfonsäureaethylester** $C_2H_5SO_2SC_2H_5$, Sdep. 130—140°.

J. Alkylsulfinsäuren.

Der empirischen Formel der hydroschwefligen Säure entsprechen die Structurmöglichkeiten:

$$H\text{-}S{\lessgtr}^{O}_{OH} \quad \text{und} \quad {}^{H}_{H}{>}SO_2.$$

Ersetzt man ein an Schwefel stehendes Wasserstoffatom durch die Aethylgruppe, so gelangt man zu den beiden folgenden Formeln für die Aethylsulfinsäuren, zwischen denen man noch keine sichere Entscheidung treffen kann:

$$C_2H_5.S{\lessgtr}^{O}_{OH} \quad \text{und} \quad {}^{C_2H_5}_{H}{>}SO_2.$$

Von der ersten Formel leiten sich die sog. wahren Alkylsulfinsäureester ab, während sich auf die zweite Formel die Sulfone (S. 151) zurückführen lassen. Nach folgenden Bildungsweisen entstehen alkylsulfinsaure Salze: **1) Durch Oxydation der trockenen Natriummercaptide an der Luft. 2) Durch**

Einwirkung von SO_2 auf Zinkalkyle. 3) Durch Einwirkung von Zink auf die Alkylsulfochloride:

1. $C_2H_5SNa + 2O = C_2H_5SO_2Na$
2. $(C_2H_5)_2Zn + 2SO_2 = [C_2H_5SO_2]_2Zn$
3. $2C_2H_5SO_2Cl + 2Zn = [C_2H_5SO_2]_2Zn + ZnCl_2$.

Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Alkalisalze der Sulfinsäuren entstehen die Sulfone (S. 151), während die wahren Ester der Sulfinsäuren durch Esterificiren der Säuren mit Alkohol und HCl oder durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf sulfinsaure Salze gebildet werden (B. **18**, 2493):

$$R.SO_2Na + Cl.CO_2R = R.SO.OR + CO_2 + NaCl.$$

Durch Verseifen der Sulfinsäureester mittelst Alkalien oder Wasser werden sie in Alkohol und Sulfinsäure gespalten, während die isomeren Sulfone nicht verändert werden.

Die freien Sulfinsäuren sind wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die durch Oxydation in Sulfonsäuren übergehen. In gleicher Weise werden die Sulfinsäureester durch Kaliumpermanganat und Essigsäure zu den Sulfonsäureestern oxydirt (B. **19**, 1225), während die isomeren Sulfone unverändert bleiben.

---

4. Selen- und Tellurverbindungen.

Dieselben gleichen den Schwefelverbindungen.

Aethylselenmercaptan $C_2H_5.SeH$ ist eine farblose, widerlich riechende, leicht flüchtige Flüssigkeit. Mit Quecksilberoxyd bildet es leicht ein Mercaptid. **Selenaethyl** $(C_2H_5)_2Se$ ist ein gelbes schweres Oel, das bei 108° siedet. Es vereinigt sich direct mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu $(C_2H_5)_2SeCl_2$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht das Oxyd $(C_2H_5)_2SeO$, das mit Salpetersäure das Salz $(C_2H_5)_2Se(NO_3)_2$ bildet.

Tellurmercaptane sind unbekannt. **Tellurdimethyl** $(CH_3)_2Te$, Sdep. 80—82° und **Tellurdiaethyl**, Sdep. 137,5°, sind durch Destillation von alkylschwefelsaurem Baryum mit Tellurkalium als schwere gelbe Oele erhalten worden. Von ihnen leiten sich die folgenden Verbindungen ab: $(CH_3)_2TeO$, $(CH_3)_2TeCl_2$, $(CH_3)_2Te(NO_3)_2$, $(CH_3)_3TeJ$, $(CH_3)_3Te.OH$ u. a. m.

Das **Dimethyltelluroxyd** $(CH_3)_2TeO$ ist ein krystallinischer, zerfliesslicher Körper, der seinen basischen Eigenschaften nach mit CaO oder PbO verglichen werden kann; es reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus Ammoniumsalzen und neutralisirt die Säuren unter Bildung von Salzen.

---

5. Stickstoffverbindungen der Alkoholradicale.

A. Mononitroparaffine und -olefine, Halogenmononitroparaffine.

Unter Nitrokörpern versteht man Kohlenstoffverbindungen, in denen mit Kohlenstoff verbundener Wasserstoff durch die einwerthige Nitrogruppe $-NO_2$ ersetzt ist. Der Kohlenstoff ist unmittelbar an Stickstoff gebunden, denn bei der Reduction gehen die Nitroderivate in Amidoverbindungen über:

$$R'.NO_2 + 6H = R'.NH_2 + 2H_2O.$$

In aromatischen Verbindungen kann man sehr leicht direct

am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzen, z. B.

$$C_6H_6 + NO_2OH = \underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

Vergleichende refractrometrische Untersuchungen sprechen übrigens dafür, dass die Nitrogruppe im Nitroaethan und im Nitrobenzol nicht dieselbe Structur besitzen (Z. physik. Ch. **6**, 552).

1) Die Fettkörper sind nur ausnahmsweise der unmittelbaren Nitrirung zugänglich. Besonders dann, wenn die zu nitrirende Verbindung ein tertiäres Kohlenstoffatom enthält, wie Chloroform $CHCl_3$, oder Isovaleriansäure $(CH_3)_2CH.CH_2CO_2H$ u. a. m. Auch n-Hexan und n-Octan hat man durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 130—140° nitrirt (B. **26**. R. 108).

2) Eine allgemeine Methode zur Bildung von Mononitroderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, der **Nitroaethane**, wurde 1872 von V. Meyer entdeckt, sie besteht im Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit salpetrigsaurem Silber (A. **171**, 1; **175**, 88; **180**, 111):

$$C_2H_5J + AgNO_2 = C_2H_5.NO_2 + AgJ.$$

Zugleich entstehen bei dieser Reaction die isomeren Ester der salpetrigen Säure, wie $C_2H_5.O.NO$ (B. **15**, 1547); es verhält sich daher bei dieser Reaction das Silbernitrit scheinbar wie wenn es aus $AgNO_2$ und $NO.O.Ag$ bestände. (Salpetrigsaures Kalium wirkt nicht wie $AgNO_2$). Vielleicht ist die Bildung der Salpetrigsäureester durch die Entstehung von Alkylenen bedingt, die dann mit HNO_2 die Ester geben (A. **180**, 157, B. **9**, 529).

3) Gleichzeitig mit der Entdeckung der Bildungsweise 2) lehrte Kolbe die Entstehung von Nitromethan (s. d.) aus Chloressigsäure mit Kaliumnitrit kennen, wobei wohl zunächst Nitroessigsäure entsteht, die sich in CO_2 und CH_3NO_2 spaltet (J. pr. Ch. [2] **5**, 427):

$$CH_2Cl.CO_2H \longrightarrow [CH_2(NO_2).CO_2H] \longrightarrow CH_3NO_2 + CO_2.$$

4) Durch eine *Kernsynthese:* Aus den Chlor- und Brom-Nitroparaffinen lassen sich Mononitroparaffine durch Einwirkung von Zinkalkylen gewinnen (B. **26**, 129).

$$CH_3.CHBrNO_2 \xrightarrow{Zn(CH_3)_2} CH_3.CH(NO_2)CH_3 \text{ secundär. Nitropropan}$$

$$CCl_3NO_2 \xrightarrow{Zn(CH_3)_2} C.NO_2(CH_3)_3 \text{ tertiär Nitrobutan.}$$

Eigenschaften und Umwandlungen der Nitroparaffine. Die Nitroparaffine sind farblose, angenehm riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser sehr wenig lösen. Sie destilliren unzersetzt und explodiren nur schwierig. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich viel höher als der Siedepunkt der entsprechenden Salpetrigsäureester (S. 143).

1) Durch Kali- und Natronlauge werden die Nitroparaffine nicht zersetzt, während die mit ihnen isomeren Salpetrigsäureester (S. 143) leicht in salpetrige Säure und Alkohol gespalten werden. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Nitroaethane sich wie Säuren ver-

halten, abweichend von den Halogensubstitutionsproducten, indem 1 Atom ihres Wasserstoffs, bei der Einwirkung von Aetzalkalien, durch Metalle vertreten werden kann:

$$CH_3.CH_2(NO_2) + KOH = CH_3.CHK(NO_2) + H_2O.$$

Einen solchen säurebildenden Einfluss äussert die Nitrogruppe stets auf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff; derselbe wird durch den weiteren Eintritt von Halogenen oder Nitrogruppen erhöht, beschränkt sich aber auf den Wasserstoff, der mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist. So sind die Körper: $CH_3.CHBr(NO_2)$ Bromnitroaethan, $CH_3.CH(NO_2)_2$ Dinitroaethan, $CH(NO_2)_3$ Nitroform und ähnliche starke Säuren, während die Körper $CH_3.CBr_2(NO_2)$ und $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ β-Dinitropropan neutral reagiren und sich mit Basen nicht verbinden. Mit wachsendem Moleculargewicht nehmen die sauren Eigenschaften ab. Aus den wässrigen Lösungen der Alkalisalze werden durch Salze der Schwermetalle Metallverbindungen gefällt, welche meist heftig explodiren. Nef gibt dem Natriumnitromethan die Formel $CH_2{=}N{\begin{smallmatrix}\diagup ONa\\ \searrow O\end{smallmatrix}}$ (A. **270**, 331).

2) Durch schrittweise (V. Meyer, B. **24**, 3528, 4243; **25**, 1714) Reduction gehen die Nitroparaffine zunächst in Alkylhydroxylamin (S. 171), dann in primäre Amine über:

$$\underset{\text{Nitromethan}}{CH_3NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Methylhydroxylamin}}{CH_3NH.OH} \longrightarrow \underset{\text{Methylamin.}}{CH_3NH_2}$$

Durch die Umwandlung der Nitroparaffine in primäre Amine wird, wie oben schon hervorgehoben, bewiesen, dass in ihnen der Stickstoff der Nitrogruppe mit Kohlenstoff in Bindung steht. Man hat für Nitromethan die Wahl zwischen den Formeln:

$$CH_3.N{\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}} \quad \text{und} \quad CH_3.N{\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \mid\\ \diagdown O\end{smallmatrix}}$$

Ueber die Auffassung der Nitroparaffine als *Isonitrosokörper* s. B. **20**, 531; **21**, R. 296.

3) Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der Nitroparaffine gegen nascirende salpetrige Säure aus Kaliumnitrit und Schwefelsäure, je nachdem die Nitrogruppe mit einem primären, secundären oder tertiären Alkoholradical verbunden ist. Eine primäre Nitroverbindung liefert bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge unter intensiver Rothfärbung das rothe lösliche Alkalisalz einer sog. **Nitrolsäure**, während eine secundäre Nitroverbindung unter Blaufärbung der Flüssigkeit in ein sog. **Pseudonitrol** übergeht. Auf eine tertiäre Nitroverbindung ist salpetrige Säure ohne Einfluss:

$$CH_3.CH_2NO_2 + NOOH = CH_3C{\begin{smallmatrix}\nearrow NOH\\ \searrow NO_2\end{smallmatrix}} + H_2O$$

Aethylnitrolsäure (Nitroacetoxim)

$$(CH_3)_2CHNO_2 + NOOH = (CH_3)_2C{\begin{smallmatrix}\diagup NO\\ \searrow NO_2\end{smallmatrix}} + H_2O$$

Propylpseudonitrol.

Da sich die Alkohole sehr leicht in Jodide und diese mit $AgNO_2$ in die entsprechenden Mononitroparaffine verwandeln lassen, so kann man das Verhalten der Nitroparaffine gegen salpetrige Säure benutzen, um die primären, secundären und tertiären Alkohole voneinander zu unterscheiden (S. 118).

4) Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die Alkalisalze der

primären und secundären Nitroparaffine werden Chlor- und Bromnitroparaffine erhalten, bei denen das Halogen an demselben Kohlenstoffatom steht, wie die Nitrogruppe.

Ueber Einwirkung von Natriumaethylat und Alkyljodiden auf Nitroaethane s. B. **21**, R. 58 u. 710.

Durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Nitroaethane entstehen Triaethylhydroxylamine (B. **22**, R. 250).

Primäre Mononitroparaffine: **Nitromethan** CH_3NO_2, Sdep. 101⁰; **Nitroaethan** $CH_3CH_2NO_2$, Sdep. 113—114⁰; **α-Nitropropan** $CH_3CH_2CH_2NO_2$, Sdep. 130—131⁰; **Nitro-normalbutan** $CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2$, Sdep. 151⁰; **Nitroisobutan** $(CH_3)_2CH.CH_2.NO_2$, Sdep. 137—140⁰; **Nitronormaloctan** $CH_3[CH_2]_6.CH_2NO_2$, Sdep. 205—212⁰. *Secund. Mononitroparaffine:* **Isonitropropan** $(CH_3)_2CH.NO_2$, Sdep. 117—119⁰; **Secundäres Nitrobutan** $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CHNO_2$, Sdep. 138⁰. *Tert. Mononitroparaffine:* **Tert. Nitrobutan** $(CH_3)_3C.NO_2$, Sdep. 126⁰.

Von den Halogennitroverbindungen seien die folgenden angeführt: **Chlornitromethan** $CH_2Cl(NO_2)$, Sdep. 122⁰; **Bromnitromethan** $CH_2Br(NO_2)$, Sdep. 144⁰; **Bromnitroaethan** $CH_3CHBr(NO_2)$, Sdep. 146—147⁰; **α-Bromnitropropan** $CH_3CH_2.CHBr(NO_2)$, Sdep. 160—165⁰. Diese Substanzen sind sämmtlich Säuren. Das Wasserstoffatom der $_CHCl(NO_2)$ oder $_CHBr(NO_2)$-Gruppe ist durch Alkalimetalle vertretbar.

Rein systematisch aufgefasst, gehören die Verbindungen zu den Aldehyden, sie sind nur ihrer genetischen Beziehungen wegen im Anschluss an die Mononitroparaffine abgehandelt worden. So gehört das **β-Brom-β-nitropropan** $(CH_3)_2CBrNO_2$ ein neutraler, bei 148—150⁰ siedender Körper hinter das Aceton, während das **Dibromnitromethan** $CHBr_2(NO_2)$, das **Dibromnitroaethan** $CH_3CBr_2(NO_2)$, Sdep. 165⁰ und das **Dibromnitropropan**, Sdep. 185⁰ hinter die Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure zu stellen wären. In der That werden das *Nitrochloroform* oder *Chlorpikrin* CCl_3NO_2 und das *Nitrobromoform* oder *Brompikrin* CBr_3NO_2 im Anschluss an CCl_4, CBr_4, CJ_4, bei der Kohlensäure abgehandelt.

In den Chlor- und Brommononitroparaffinen kann man die Halogenatome mittelst Zinkalkylen durch Alkoholradicale ersetzen und so kernsynthetisch höhere homologe Mononitroparaffine darstellen (S. 155).

Nitropropylen $CH_2{=}CH.CH_2NO_2$, aus Brom- und Jodallyl mit $AgNO_2$ dargestellt, bildet ein dickliches, bräunliches Oel, das sich selbst unter stark vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliren lässt, aber sonst in jeder Hinsicht das charakteristische Verhalten eines primären Nitrokörpers zeigt (B. **25**, 1701).

Anhang. **Nitrolsäuren und Pseudonitrole.** Im Anschluss an die Mononitroderivate der Paraffine sollen die oben erwähnten Körperklassen, die *Nitrolsäuren* und *Pseudonitrole* abgehandelt werden, obgleich die Nitrolsäuren hinter die Monocarbonsäuren, in die sie leicht übergehen, gehören, so gut wie die Imidoamide oder Amidine und die Amidoxime:

$CH_3C\begin{matrix}\diagup OH\\\diagdown O\end{matrix}$	$CH_3C\begin{matrix}\diagup NH_2\\\diagdown NH\end{matrix}$	$CH_3C\begin{matrix}\diagup NO_2\\\diagdown NOH\end{matrix}$	$CH_3C\begin{matrix}\diagup NH_2\\\diagdown NOH\end{matrix}$
Essigsäure	**Acetamidin**	**Aethylnitrolsäure**	**Aethenylamidoxim.**

Die Pseudonitrole gehören, systematisch betrachtet, hinter die Ketone,

aus deren Oximen sie auch entstehen und als deren Salpetersäureester sie vielleicht aufzufassen sind:

$$(CH_3)_2CO \qquad \underbrace{(CH_3)_2C{<}^{NO_2}_{NO} \qquad (CH_3)_2C{=}N.ONO_2}_{\text{Propylpseudonitrol}} \qquad (CH_3)_2C{=}NOH$$

Aceton — Propylpseudonitrol — Acetonoxim.

Nitrolsäuren. 1) Wie oben bereits erwähnt, entstehen die Nitrolsäuren bei der Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf die primären Mononitroverbindungen. 2) Können sie aus den Dibrommononitroparaffinen mit Hydroxylamin erhalten werden:

$$CH_3CBr_2.NO_2 + NH_2OH = CH_3.C{<}^{NO_2}_{N.OH} + 2HBr.$$

Sie sind daher als Nitrooxime aufzufassen.

Die Nitrolsäuren sind feste krystallinische, farblose oder schwach gelblich gefärbte Körper, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Sie sind starke Säuren und lösen sich in den Alkalien mit dunkelrother Farbe zu wenig beständigen Salzen. Durch Zinn und Salzsäure werden sie in Hydroxylamin und die entsprechenden Fettsäuren gespalten. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfallen sie beim Erhitzen in Stickstoffoxyde und Fettsäuren.

Methylnitrolsäure $CH{<}^{NO_2}_{NOH}$, Schmp. 64⁰. **Aethylnitrolsäure** $CH_3C{<}^{NO_2}_{NOH}$, Schmp. 81—82⁰. **Propylnitrolsäure**, Schmp. 60⁰ unter Zersetzung.

Pseudonitrole. Die mit den Nitrolsäuren isomeren Pseudonitrole entstehen, wie bereits oben angeführt wurde, 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die secundären Nitroparaffine (S. 156):

$$\underset{\text{Isonitropropan}}{(CH_3)_2CH(NO_2)} + NO.OH = (CH_3)_2C{<}^{NO_2}_{NO} + H_2O$$

und können daher als Nitro-nitrosoverbindungen aufgefasst werden. Leichter werden sie durch Einwirkung von N_2O_4 auf Ketonoxime (S. 216) gebildet (B. **21**, 507):

$$4(CH_3)_2C{:}N.OH + 3N_2O_4 = 4(CH_3)_2C{<}^{NO_2}_{NO} + 2H_2O + 2NO$$

und stellen daher vielleicht die *Salpetersäureester der Acetoxime* dar: $(CH_3)_2C{=}N.O.NO_2$ (B. **21**, 1294).

Die Pseudonitrole sind krystallinische Körper, die in festem Zustande farblos, in geschmolzenem Zustande aber oder gelöst (in Alkohol, Aether, Chloroform) eine tiefblaue Farbe zeigen. Sie reagiren neutral und sind in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Durch Chromsäure werden sie, in Eisessig gelöst, zu *Dinitrokörpern* oxydirt.

Propylpseudonitrol, *Nitro-nitrosopropan* $(CH_3)_2C{<}^{NO_2}_{NO}$, Schmp. 76⁰. **Butylpseudonitrol** $\overset{C_2H_5}{CH_3}{>}C{<}^{NO_2}_{NO}$, Schmp. 58⁰.

Dinitroparaffine. Man hat drei Klassen von Dinitroparaffinen voneinander zu unterscheiden. Die beiden Nitrogruppen stehen: 1) an einem entständigen Kohlenstoffatom: *ω_2-Dinitroparaffine* oder primäre Dinitroverbindungen; 2) an einem mittelständigen Kohlenstoffatom: *Mesodinitroparaffine* oder secundäre Dinitroverbindungen; 3) an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen. Je nach der Stellung verhalten sich diese drei Klassen zu Aldehyden, Ketonen und Glycolen, wie die Mononitroparaffine zu den Alkoholen:

$$CH_2OH - CH_3 \qquad CHO - CH_3 \qquad CO(CH_3)_2 \qquad CH_2(CH_2OH)_2$$

$$CH_2NO_2 - CH_3 \qquad CH(NO_2)_2 - CH_3 \qquad C(NO_2)_2(CH_3)_2 \qquad CH_2(CH_2NO_2)_2$$

Trotz dieser Beziehungen erscheint es zweckmässig, die Dinitroparaffine nach den Pseudonitrolen abzuhandeln.

Bildungsweisen: 1) Durch Oxydation der Pseudonitrole mit Chromsäure entstehen *Mesodinitroparaffine*:

$$(CH_3)_2C{<}^{NO_2}_{NO} \xrightarrow{O} (CH_3)_2C{<}^{NO_2}_{NO_2}.$$

2) Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Bromnitroparaffine:

$$CH_3CHBr(NO_2) + NO_2K = CH_3CH{<}^{NO_2}_{NO_2} + KBr.$$

3) Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf a) secundäre Alkohole, b) Ketone, c) monoalkylirte Acetessigester entstehen unter Spaltung der Kohlenstoffkette *ω_2-Dinitroparaffine*:

$$(C_2H_5)_2CHOH \longrightarrow CH_3CH_2CH(NO_2)_2 + CH_3CO_2H$$

$$(C_2H_5)_2CO \longrightarrow CH_3CH_2CH(NO_2)_2 + CH_3CO_2H$$

$$CH_3CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5 \longrightarrow CH_3CH_2CH(NO_2)_2 + CH_3CO_2H + CO_2.$$

4) Durch Oxydation von gesättigten Monocarbonsäuren, welche ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten: Isobuttersäure und Isovaleriansäure liefern *Mesodinitropropan*:

$$(CH_3)_2CH.CO_2H \quad (CH_3)_2CH.CH_2CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2C(NO_2)_2.$$

Die primären Dinitroverbindungen sind Säuren. Die primären und secundären Dinitroverbindungen spalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin ab. Aus den ersteren entstehen Monocarbonsäuren, aus den letzteren Ketone. Dieses Verhalten veranlasste die Berücksichtigung folgender Structurformeln für die beiden Klassen von Dinitroverbindungen (B. 23, 3494):

$$CH_3C{<}^{OH}_{N_O_NO_2} \text{ für } CH_3.CH(NO_2)_2; \quad (CH_3)_2C{=}\overset{V}{N}{<}^{O_NO_2}_{O} \text{ für } (CH_3)_2C(NO_2)_2.$$

1,1-**Dinitroaethan** $CH_3CH(NO_2)_2$ siedet bei 185—186°. 1,1-**Dinitropropan** $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$ siedet bei 189°. 1,1-**Dinitrohexan** siedet bei 212°. 2,2-**Dinitropropan** $CH_3C(NO_2)_2CH_3$ schmilzt bei 53° und siedet bei 185,5°. 2,2-**Dinitrobutan** $CH_3CH_2C(NO_2)_2.CH_3$ siedet bei 199°. Von Dinitroverbindungen, welche die beiden Nitrogruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten, ist nur das ω,ω'- oder 1,3-**Dinitropropan** $NO_2.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$, als unbeständiges Oel aus Trimethylenjodid und $AgNO_2$ erhalten worden (B. 25, 2638).

Von den Polynitroderivaten des Methans wird *Nitroform* $CH(NO_2)_3$ im Anschluss an *Chloroform, Bromoform* und *Jodoform* bei der *Ameisensäure, Bromnitroform* $C(NO_2)_3Br$ und *Tetranitromethan* $C(NO_2)_4$ im Anschluss an *Chlor-* und *Brompikrin* bei der Kohlensäure abgehandelt.

B. Alkylamine und Alkylammoniumverbindungen.

Alkylamine nennt man die Verbindungen, welche sich von Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwerthige Alkyle ableiten.

Es können im Ammoniakmolecül ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden, wodurch die **primären**, **secundären** und **tertiären Amine** entstehen:

$N\begin{cases}C_2H_5\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$
Aethylamin	Diaethylamin	Triaethylamin,

welche auch als **Amid-**, **Imid-** und **Nitrilbasen** bezeichnet werden. Sodann kennt man Verbindungen, die den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd $NH_4.OH$ entsprechen:

$(C_2H_5)_4\overset{v}{N}Cl$	$(C_2H_5)_4\overset{v}{N}.OH$
Tetraaethyl-ammoniumchlorid	Tetraaethyl-ammoniumhydroxyd

die **quaternären Alkylammoniumverbindungen.**

Isomerie der Alkylamine. Die Isomerie der einfachen Alkylamine beruht auf der Homologie der Alkoholradicale: **Metamerie**, bei den höheren Alkylaminen ausserdem auf der verschiedenen Stellung des Stickstoffs an derselben Kohlenstoffkette: **Stellungsisomerie** und auf der verschiedenen Bindungsweise der Kohlenstoffatome der isomeren Alkylreste: **Kernisomerie** (S. 33). Von $C_4H_{11}N$ sind 7 Isomere bekannt:

$N\begin{cases}C_4H_9\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_3H_7\\CH_3\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\CH_3\end{cases}$
4 isom. Butylamine	2 isom. Propylmethylamine	Aethyl-dimethylamin.

Geschichte. Die Existenz der **Alkylamine** oder der Alkoholbasen wurde bereits von **Liebig** 1842 auf das Bestimmteste vorausgesagt (Hdw. **1**, 689). 1849 gelang es **Würtz** eine Darstellungsmethode für *primäre Amine* aufzufinden durch Zerlegung der Isocyansäureäther mit Kalilauge, eine Entdeckung von grösster Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie. Kurz nachher 1849 entdeckte **A. W. Hofmann** in der Einwirkung von Halogenalkylen auf Ammoniak eine Reaction, welche Vertreter der sämmtlichen oben genannten Verbindungsklassen darzustellen erlaubte: *primäre, secundäre, tertiäre Amine* und die Alkyl-*Ammoniumbasen.* Damit war die experimentelle Grundlage für die Einführung des „Typus" *Ammoniak* in die organische Chemie geschaffen, vgl. S. 23. Seit jener Zeit sind noch zahlreiche andere Bildungsweisen, besonders für primäre Amine aufgefunden worden.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen dieser Verbindungen sind folgende:

1a) Man erhitzt die Jodide, Bromide oder Chloride der Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100° (**A. W. Hofmann**, 1849). Es finden hierbei zwei Reactionen statt: einmal zunächst die Addition der Halogenalkyle an Ammoniak unter Bildung von Alkylammoniumsalzen, dann die theil-

weise Zerlegung der Alkylammoniumsalze durch überschüssiges Ammoniak unter Bildung von Alkylaminen, an die sich von neuem Halogenalkyle anzulagern vermögen, z. B.:

$$NH_3 + C_2H_5J = NH_2(C_2H_5)HJ \xrightarrow{NH_3} NH_2C_2H_5 + NH_4J$$

$$NH_2C_2H_5 + C_2H_5J = NH(C_2H_5)_2HJ \xrightarrow{NH_3} NH(C_2H_5)_2 + NH_4J$$

$$NH(C_2H_5)_2 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_3HJ \xrightarrow{NH_3} N(C_2H_5)_3 + NH_4J$$

$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

Man erhält als Endergebniss die jodwasserstoffsauren Salze der primären, secundären und tertiären Amine, also der Amin-, Imid- und Nitrilbasen, sowie der quaternären Ammoniumverbindungen. Im Grossen gewinnt man die Amine am besten aus den Alkylbromiden mit Ammoniak (B. **22**, 700).

Durch Kali- oder Natronlauge werden die Salze der Amin-, Imid- und Nitrilbasen zerlegt unter Abspaltung der Amine, Imidbasen und Nitrilbasen, während die quaternären Tetraalkylammoniumsalze durch Kalilauge nicht zerlegt werden und dadurch leicht von den primären, secundären und tertiären Aminen getrennt werden können (B. **20**, 2224).

Es ist bemerkenswerth, dass die primären Alkyljodide zugleich secundäre und tertiäre Amine bilden, während die secundären Alkyljodide (wie Isopropyljodid) nur primäre Amine neben Olefinen geben (B. **15**, 1288), und die tertiären Alkyljodide überhaupt keine Amine liefern, sondern Jodwasserstoff abspalten und in Olefine übergehen.

1 b) Aehnlich wie die Alkyljodide reagiren mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf 100° die *Salpetersäureester*:

$$C_2H_5.O.NO_2 + NH_3 = C_2H_5.NH_2 + HNO_3.$$

Diese Reaction ist zur Darstellung von primären Aminen häufig sehr geeignet (B. **14**, 421).

1 c) Durch Erhitzen von primären und secundären Basen mit überschüssigem, alkylschwefelsaurem Kalium entstehen *tertiäre Amine* (B. **24**, 1678): $(C_2H_5)_2NH + CH_3OSO_3K = (C_2H_5)_2NCH_3 + HOSO_3K.$

1 d) Ferner können auch direct Alkohole beim Erhitzen mit *Chlorzinkammoniak* $ZnCl_2.NH_3$ auf 250°—260° in Mono-, Di- und Trialkylamine umgewandelt werden (B. **17**, 640).

2) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf die *Nitroparaffine* (S. 156), wobei als Zwischenproduct Alkylhydroxylamine entstehen, und auf halogensubstituirte Mononitroparaffine:

$$CH_3NO_2 + 4H = CH_3NH.OH + H_2O$$

$$CH_3NO_2 + 6H = CH_3NH_2 + 2H_2O$$

$$CCl_3NO_2 + 12H = CH_3NH_2 + 2H_2O + 3HCl.$$

Diese Bildungsweise ist besonders wichtig für die Darstellung der technisch werthvollen primären Amine wie Anilin $C_6N_5NH_2$ u. a. m. aus den leicht zugänglichen aromatischen Nitroverbindungen, und sie wurde bei der Untersuchung der Reduction des Nitrobenzols $C_6H_5NO_2$ von

Zinin entdeckt; V. Meyer übertrug sie auf die aliphatischen Nitroverbindungen.

3 a) Aus den *Phenylhydrazonen* (Tafel) und 3 b) aus den *Oximen* (Goldschmidt) der Aldehyde und Ketone mittelst Natriumamalgam und Eisessig (B. **19**, 1925, 3232; **20**, 505; **22**, 1854):

$$CH_3CH{:}N\text{–}NH.C_6H_5 + 4H = CH_3CH_2NH_2 + C_6H_5NH_2$$
$$(CH_3)_2C{:}N\text{–}NH.C_6H_5 + 4H = (CH_3)_2CHNH_2 + C_6H_5NH_2$$
$$(CH_3)_2C{:}N\text{–}OH + 4H = (CH_3)_2CHNH_2 + H_2O.$$

4) Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Alkohol und Natrium, B. **18**, 2957; **19**, 783; **22**, 1854) auf *Nitrile* oder *Alkylcyanide* (Mendius, A. **121**, 129):

$$\underset{\text{Cyanwasserstoff}}{HCN} + 4H = \underset{\text{Methylamin.}}{CH_3.NH_2}$$
$$\underset{\text{Acetonitril}}{CH_3.CN} + 4H = \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3.CH_2.NH_2}$$

Diese Reaction bildet ein wichtiges Zwischenglied bei dem Aufbau der Alkohole (S. 115), also auch bei dem Aufbau der Amine.

5) Man erwärmt die Isocyanide der Alkyle, die Isonitrile oder Carbylamine mit verdünnter Salzsäure, wobei Ameisensäure abgespalten wird (A. W. Hofmann):

$$C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2.$$

6 a) Man destillirt die *Ester* der *Isocyansäure* oder *Isocyanursäure* mit Kalilauge (Würtz, 1848):

$$CO{:}N.CH_3 + 2KOH = NH_2.CH_3 + CO_3K_2.$$

Ganz in derselben Weise bildet die Cyansäure Ammoniak:

$$CO{:}NH + 2KOH = NH_3 + CO_3K_2.$$

Um Alkoholradicale in die entsprechenden Amine überzuführen, erwärmt man zweckmässig die Jodide mit cyansaurem Silber, mischt das Product mit gepulvertem Aetznatron und destillirt aus dem Oelbade (B. **10**, 131).

6 b) In ähnlicher Weise werden die *Isothiocyansäureester* oder *Senföle* (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren zerlegt:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + C_2H_5NH_2.$$

6 c) Die Isocyansäureester und die Isothiocyansäureester oder Senföle sind Alkylverbindungen des Imides der Kohlensäure, beziehungsweise der Thiokohlensäure. Sehr geeignet zur Darstellung der primären Amine haben sich auch die Alkylverbindungen des *Imides* der *o-Phtalsäure* (s. d.) erwiesen, die aus Phtalimidkalium mit Jodalkylen leicht darstellbar sind und sich beim Erhitzen mit Kalilauge oder Säuren in Phtalsäure und primäre Amine spalten (Gabriel **20**, 2224; **24**, 3104).

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CO\end{matrix}\right\rangle NH \xrightarrow{KOH} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CO\end{matrix}\right\rangle NK \xrightarrow{C_2H_5J} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CO\end{matrix}\right\rangle N.C_2H_5$$
$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CO\end{matrix}\right\rangle N.C_2H_5 + 2KOH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO_2K\\ [2]CO_2K\end{matrix}\right. + C_2H_5NH_2.$$

7) Durch Destillation von Amin- oder Amidosäuren, namentlich mit Baryt:

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown NH_2\end{matrix} = CH_3CH_2NH_2 + CO_2$$

Alanin Aethylamin.

8) Auf der Spaltung der *β-Nitrosodialkylamine* mit Alkalilauge in Salze des *Nitrosophenols* (s. d.) und dialkylirte Amine beruht eine Bildungsweise secundärer Amine:

$$NO[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2 + KOH = NH(CH_3)_2 + NO[4]C_6H_4[1]OK.$$

9) **Umwandlung der Monocarbonsäureamide durch Behandlung mit Brom und Alkalilauge in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine (A. W. Hofmann, B. 18, 2734, 19, 1822).**

Diese Reaction bildet ein Zwischenglied beim Abbau der gesättigten Monocarbonsäuren, denn man kann die primären Amine in Alkohole und diese durch Oxydation in Carbonsäuren umwandeln, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Fettsäuren, von deren Amid man ausging.

Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zunächst das „*Bromamid*" der Fettsäure entsteht, welches alsdann in das primäre Amin übergeht:

$$C_2H_5CONH_2 + Br_2 + KOH = C_2H_5CONHBr + KBr + H_2O$$
$$C_2H_5CONHBr + 3KOH = C_2H_5NH_2 + KBr + CO_3K_2 + H_2O.$$

Wendet man auf 1 Mol. Brom 2 Mol. des Amides an, so entstehen *gemischte Harnstoffe* (s. d.) aus Acetamid Acetylmonomethylharnstoff.

Die Amide der Fettsäuren mit mehr als 5 C-Atomen liefern neben den Aminen zugleich in steigender Menge auch Nitrile der nächst niederen Säuren:

$$C_8H_{17}.CO.NH_2 \text{ giebt } C_7H_{15}.CN.$$

Eigenschaften und Umwandlungen der Amine.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich. Die niedrigeren sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase, von ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden, eine Eigenschaft, durch welche Würtz auf das Aethylamin aufmerksam wurde (B. **20**, R. 928). Die höheren sind Flüssigkeiten und in Wasser leicht löslich; nur die höchsten sind schwer löslich. Die Entwässerung der Amine geschieht am besten durch Destillation über entwässertem Barythydrat. Mit den Säuren verbinden sie sich, gleich dem Ammoniak, direct zu Salzen, die sich von den Ammoniaksalzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Mit einigen Metallchloriden bilden sie den Ammoniumdoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen, wie

$$[N(CH_3)H_3Cl]_2PtCl_4 \quad N(CH_3)H_3Cl.AuCl_3 \quad [N(CH_3)_3HCl]_2HgCl_2.$$

Auch in den Alaunen, Cuprammoniumsalzen und anderen Verbindungen kann das Ammoniak durch Amine vertreten werden.

Die Basicität der Amine ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der eintretenden Alkyle (J. pr. Ch. [2] **33**, 352).

Die Reactionsfähigkeit der primären und secundären Amine

gegenüber den tertiären Aminen beruht auf der Ersetzbarkeit der nicht durch Alkoholradicale substituirten Ammoniakwasserstoffatome, wodurch sich die primären und secundären Amine bei vielen Reactionen ähnlich wie Ammoniak verhalten.

Ein primäres Amin lässt sich von einem secundären und dieses von einem tertiären Amine dadurch unterscheiden, dass man das Amin abwechselnd mit Jodmethyl und Kalilauge behandelt, bis sämmtliche etwa vorhandenen Ammoniakwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind. Ob und wie viele Methylgruppen eingetreten sind, erfährt man am bequemsten durch Analyse der Platinchloriddoppelverbindungen der Base vor und nach der Einwirkung von Jodmethyl. Sind zwei Methylgruppen eingetreten, so war das Amin ein primäres, ist eine Methylgruppe eingetreten, ein secundäres, blieb die Base unverändert, so war sie ein tertiäres Amin.

Aus den Alkylaminhaloïdsalzen, z. B. aus den Methylaminchlorhydraten, können durch Destillation die tertiären, secundären und primären Amine gewonnen werden:

$$N(CH_3)_4Cl = CH_3Cl + N(CH_3)_3$$
$$N(CH_3)_3HCl = CH_3Cl + NH(CH_3)_2$$
$$N(CH_3)_2H_2Cl = CH_3Cl + NH_2CH_3 \text{ u. s. w.}$$

Technisch wird so Methylchlorid (S. 99) aus Trimethylamin bereitet.

Die primären und secundären Amine zeigen folgende Reactionen:

1) Mit Säureestern setzen sich die primären und secundären Amine ähnlich wie Ammoniak um unter Bildung von mono- und dialkylirten Säureamiden (s. d.) und Alkoholen. Auf das Verhalten gegen Oxalsäurediaethylester begründete A. W. Hofmann ein Verfahren zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine (B. 8, 760).

Man behandelt das Gemenge der trockenen Basen mit Oxalsäurediaethylester, wodurch das primäre Amin, z. B. Methylamin, in *Dimethyloxamid* übergeführt wird, das in heissem Wasser löslich ist; Dimethylamin bildet den *Ester* der *Dimethyloxaminsäure* (vgl. Oxalsäureverbindungen), während Trimethylamin unverändert bleibt:

$$2NH_2(CH_3) + \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CONH.CH_3 \\ CONH.CH_3 \end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

Oxalsäureaethylester — Dimethyloxamid

$$NH(CH_3)_2 + \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ COO.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ CON(CH_3)_2 \end{matrix} + C_2H_5.OH$$

Dimethyl-oxaminsäureester.

Destillirt man nun das Reactionsproduct, so geht das unveränderte **Trimethylamin** über. Aus dem Rückstand wird durch Wasser Dimethyloxamid ausgezogen, das bei der Destillation mit Kalilauge in **Methylamin** und oxalsaures Kalium zerfällt:

$$\begin{array}{l}CONH.CH_3 \\ \dot{C}ONH.CH_3\end{array} + 2KOH = C_2O_4K_2 + 2NH_2(CH_3).$$

Aus dem rückständigen, in Wasser unlöslichen Dimethyl-oxaminsäureester wird durch Destillation mit Kalilauge Dimethylamin erhalten:

$$\begin{array}{l}COO.C_2H_5 \\ \dot{C}ON(CH_3)_2\end{array} + 2KOH = C_2O_4K_2 + NH(CH_3)_2 + C_2H_5.OH.$$

2 a) Mit Säurechloriden (Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Sulfurylchlorid u. a.) und Säureanhydriden (Essigsäureanhydrid, SO_3 u. a.) setzen sich die primären und secundären Amine wie Ammoniak um unter Bildung von mono- beziehungsweise dialkylirten Säureamiden (s. d.) und Aminsäuren. 2 b) Aehnlich verhalten sie sich zu α-Dinitrobrombenzol und Pikrylchlorid oder [1, 2, 4, 6]-Chlortrinitrobenzol (B. **18**, R. 540).

2 c) Thionylchlorid $SOCl_2$ ersetzt in primären Aminen die beiden Ammoniakwasserstoffatome durch den Thionylrest und es entstehen *Thionylamine* (S. 169), alkylirte Imide der schwefligen Säure (Michaelis).

3) Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure. Die primären Amine werden durch salpetrige Säure zum Theil in die entsprechenden Alkohole übergeführt (S. 115):

$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O;$$

eine Reaction, die der Zersetzung von Ammoniumnitrit in Wasser und Stickstoff entspricht (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 125):

$$NH_3 + NO.OH = H_2O + N_2 + H_2O.$$

Manchmal entstehen aber auch isomere, z. B. statt der erwarteten secundären: tertiäre Alkohole (B. **24**, 3350).

Die secundären Amine werden durch salpetrige Säure in *Nitrosoamine* übergeführt (S. 169):

$$(CH_3)_2NH + NO.OH = \underset{\text{Nitrosodimethylamin}}{(CH_3)_2N.NO} + H_2O,$$

während die tertiären Amine unverändert bleiben oder Zersetzungen erleiden. Es können diese Reactionen auch zur Trennung der Amine benutzt werden, wobei allerdings die primären Amine verloren gehen.

4) Ein anderes Verfahren zur theilweisen Trennung der Amine beruht auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Digerirt man die freien Basen (in Wasser, Alkohol oder Aether gelöst) mit CS_2, so bilden die primären und secundären Amine Salze der Alkyldithiocarbaminsäuren (s. diese), während die tertiären unverändert bleiben und abdestillirt werden können. Kocht man den Rückstand mit $HgCl_2$ oder $FeCl_3$, so wird ein Theil des primären Amins aus der Verbindung als *Senföl* abgeschieden (A. W. Hofmann, B. **8**, 105, 461; **14**, 2754; **15**, 1290).

5) Besonders charakteristisch für die primären Amine ist ihre Fähigkeit *Carbylamine* zu bilden (S. 232), die leicht durch den Geruch erkannt werden können (A. W. Hofmann, B. **3**, 767).

6) Durch Einwirkung von Cl, Br, J allein, oder bei Anwesenheit von Alkalilauge entstehen aus primären und secundären Aminen: Alkylhalogenamine (S. 168).

7) Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung werden die Amine allmählich zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren unter Abspaltung von Ammoniak oxydirt (B. 8, 1237).

a) Amine und Ammoniumbasen mit gesättigten Alkoholradicalen.

1) **Primäre Amine.** **Methylamin** $CH_3.NH_2$ findet sich in *Mercurialis perennis* und *annua,* im Knochenöl und im Holzdestillat. Es entsteht aus Cyansäuremethylester (S. 162), durch Reduction von Chlorpikrin $CCl_3(NO_2)$ und Cyanwasserstoff, durch Zersetzung verschiedener natürlicher Alkaloïde, wie *Theïn, Kreatin, Morphin.* Am besten gewinnt man es aus Acetbromamid beim Erwärmen mit Kalilauge (S. 163).

Es ist ein farbloses, ammoniakähnlich riechendes Gas, das sich in der Kälte zu einer bei —6° siedenden Flüssigkeit condensirt. Es unterscheidet sich vom Ammoniak durch seine Brennbarkeit an der Luft, sowie dadurch, dass seine wässerige Lösung die Oxyde von Kobalt, Nickel und Cadmium nicht löst. Bei 12° lösen sich 1150 Volume des Gases in 1 Vol. Wasser.

Aethylamin $C_2H_5.NH_2$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,696 bei 8°, die bei 18° siedet. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen. Es verdrängt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, verhält sich sonst dem Ammoniak ganz ähnlich, löst aber im Ueberschuss Aluminiumoxydhydrat wieder auf.

Propylamin $C_3H_7.NH_2$ siedet bei 49°. **Isopropylamin** $C_3H_7.NH_2$ aus Dimethylacetoxim $(CH_3)_2C{:}N.OH$ (S. 162), siedet bei 32° (B. **20**, 505).

Die höheren Alkylamine mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome werden am leichtesten aus den Nitrilen der Fettsäuren $C_nH_{2n+1}.CN$ gewonnen (S. 162; B. **22**, 812). Die Alkylamine mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome gewinnt man aus den Säureamiden (S. 163; B. **21**, 2486).

Butylamin $C_4H_9.NH_2$ (normales) siedet bei 76°; **Isobutylamin** $C_4H_9.NH_2$, aus Gährungsbutylalkohol, siedet bei 68°. **Normalamylamin** $C_5H_{11}.NH_2$ siedet bei 103°. **Isoamylamin** $C_5H_{11}.NH_2$, durch Destillation von Leucin mit Kalilauge erhalten, siedet bei 95°, mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme. **Normal-nonylamin** $C_9H_{19}.NH_2$ siedet gegen 195° und ist in Wasser schon schwer löslich.

2) **Secundäre Amine.** Die secundären Amine werden auch als Imidbasen bezeichnet. **Dimethylamin** $NH(CH_3)_2$, am leichtesten aus Nitrosodimethylanilin (S. 163) oder Dinitrodimethylanilin (A. **222**, 119) mit Kalilauge zu erhalten, ist ein in Wasser leicht lösliches Gas, condensirt sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit, die bei 7,2° siedet.

Diaethylamin $NH(C_2H_5)_2$ ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 56° siedet. Sein HCl-Salz schmilzt bei 216°.

3) **Tertiäre Amine.** Die tertiären Amine werden auch als Nitrilbasen bezeichnet zum Unterschied von den *Alkylcyaniden* oder *Säurenitrilen*. **Trimethylamin** $N(CH_3)_3$, isomer mit *Aethylmethylamin* $C_2H_5.NH.CH_3$ und den beiden Propylaminen $C_3H_7.NH_2$, ist in der Häringslake enthalten und entsteht aus *Betaïn* (s. d.). Man gewinnt es im Grossen aus der Häringslake und durch Destillation von Melassenschlempe. Eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 3,5⁰ siedet. Der Geruch der Häringslake ist dem Trimethylamin eigen.

Triaethylamin $N(C_2H_5)_2$ siedet bei 89⁰ und ist in Wasser wenig löslich. Es entsteht auch beim Erhitzen von Isocyansäure-aethylester mit Natriumalkoholat: $CO:N.C_2H_5 + 2C_2H_5.ONa = N(C_2H_5)_3 + CO_3Na_2$.

4) **Tetraalkylammoniumbasen.** Während es nicht gelingt, weder das Ammoniumhydroxyd noch Mono-, Di-, Trialkylammoniumhydroxyde darzustellen, erhält man aus den durch Addition der Alkyljodide an tertiäre Amine entstehenden Tetraalkylammoniumjodiden durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd die Tetraalkylammoniumhydroxyde:

$$N(C_2H_5)_4J + (AgOH) = N(C_2H_5)_4.OH + AgJ.$$

Diese Ammoniumhydroxyde verhalten sich ähnlich wie Kalium- oder Natriumhydroxyd. Sie besitzen eine stark alkalische Reaction, verseifen Fette und sind an der Luft zerfliesslich. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum können sie krystallisirt erhalten werden. Mit den Säuren bilden sie Ammoniumsalze, die meist gut krystallisiren.

Bei starkem Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsproducte (C_nH_{2n} und H_2O):

$$N(C_2H_5)_4.OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O,$$

eine Reaction, die besondere Bedeutung erlangte durch die Verwendung zur Aufspaltung ringförmiger Basen (s. Piperidin oder Pentamethylenimid).

Tetramethylammoniumjodid oder **Tetramethyliumjodid** $N(CH_3)_4J$ und **Tetraaethylammoniumjodid** oder **Tetraethyliumjodid** $N(C_2H_5)_4J$, aus Trimethylamin und Jodmethyl beziehungsweise Triaethylamin und Jodaethyl entstehend, bilden aus Wasser oder Alkohol krystallisirt weisse Prismen. **Tetramethyliumhydroxyd** $N(CH_3)_4OH$ und **Tetraethyliumhydroxyd** $N(C_2H_5)_4OH$, zerfliessliche Nadeln von stark alkalischer Reaction, entstehen aus den entsprechenden Jodiden durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd.

Jodadditionsproducte. $(C_2H_5)_4NJ.J_2$, $(C_2H_5)_4NJ.2J_2$ und noch mehr Jodmolecüle enthaltende Additionsproducte entstehen durch Fällung der wässerigen Lösung der Tetraalkyliumjodide, z. B. des Tetraethyliumjodides mit Jod.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen sei nur die folgende noch erwähnt:

Dimethyl-diaethyl-ammoniumjodid $(CH_3)_2(C_2H_5)_2NJ$ ist aus Dimethylamin und Aethyljodid, wie auch aus Diaethylamin und Methyljodid erhalten worden, entsprechend den Bildungsformeln:

$$(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)N.C_2H_5J \quad \text{und} \quad (C_2H_5)(C_2H_5)(CH_3)N.CH_3J.$$

Die so erhaltenen Körper sind identisch (A. **180**, 173). Es sprechen diese Thatsachen, sowie auch die Existenz und Eigenschaften des Tetraalkylammoniumhydroxydes dafür, dass die Ammoniumverbindungen nicht Molecularverbindungen sind, sondern wahre atomistische Verbindungen darstellen.

Ueber die Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen vgl. Le Bel, B. **23**, R. 147. Ueber Disymmetrie und Entstehung des Drehungsvermögens in Alkylderivaten des Chlorammoniums vgl. Le Bel, B. **24**, R. 441, der unter Benutzung von Pilzvegetation das Isobutyl-propyl-aethyl-methyl-ammoniumchlorid in optisch activer Form erhalten konnte.

b) **Ungesättigte Amine und Ammoniumbasen.**

Vinylamin $CH_2{=}CH.NH_2$, aus Bromaethylamin (s. d.) mittelst Silberoxyd oder Kalilauge erhalten, ist nur in Lösung bekannt. Mit schwefliger Säure vereinigt es sich zu Taurin (s. d.):

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array} \xrightarrow{KOH} \begin{array}{l} CH{-}NH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow[H_2O]{SO_2} \begin{array}{l} CH_2{-}NH_2 \\ | \\ CH_2SO_3H \end{array}$$

Taurin.

Vinyltrimethylammoniumhydroxyd oder **Neurin** $CH_2{=}CH.N(CH_3)_3OH$ wird im Anschluss an das Glycol bei Cholin (s. d.) abgehandelt, mit dem es genetisch eng verknüpft ist.

Allylamin $CH_2{=}CH.CH_2NH_2$, aus Senföl (s. d.) dargestellt, siedet bei 58^0.

Dimethylpiperidin, Pentallyldimethylamin $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2$, Sdep. $117-118^0$, Aufspaltungsproduct des Piperidins (s. d.). Dieses und analoge Basen addiren HCl und liefern beim Erhitzen Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen (A. **278**, 1).

Propargylamin $CH{\equiv}C{-}CH_2NH_2$, aus dem Dibromallylamin $CH_2Br.CHBr.CH_2NH_2$ durch alkoholisches Kali dargestellt, ist in freiem Zustand wahrscheinlich ein Gas und konnte nur in alkoholischer Lösung oder in Gestalt von Salzen erhalten werden (B. **22**, 3080).

Alkylhalogenamine, Thionylamine, Thionaminsäuren, Sulfamide, Sulfaminsäuren, Nitrosamine, Nitroamine sind Abkömmlinge der primären und secundären Amine, die theilweise bereits bei den Umwandlungen der Amine (S. 165) erwähnt wurden.

c) **Alkylhalogenamine.** Dieselben stehen zu NCl_3, NJ_3 in derselben Beziehung wie die Alkylamine zu NH_3; man kann die Alkylchlor- und die Alkylbromamine auch als Amide der unterchlorigen und der unterbromigen Säure auffassen. Derartige Verbindungen werden erhalten durch Einwirkung von Cl, Br, J allein oder bei Gegenwart von Alkalilauge auf primäre und secundäre Amine (B. **8**, 1470; **9**, 146; **16**, 558; **23**, R. 386; A. **230**, 222), sowie durch Umsetzung von *Acetdibromamid* (s. d.) mit Aminen (B. **26**, 426):

$CH_3CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NHCl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NCl_2$
$(CH_3CH_2CH_2)_2NH \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_2NCl$

Die primären Monohalogenamine sind unbeständiger als die Dihalogenamine und die secundären Halogenamine. **Methyldijodamin** CH_3NJ_2 granatroth. **Dimethyljodamin** $(CH_3)_2NJ$ schwefelgelb. **Aethyldichloramin** $C_2H_5NCl_2$, Sdep. 88—89°, stechend riechendes, unbeständiges Oel. **Propylchloramin** C_3H_7NHCl nicht unzersetzt flüchtig. **Propyldichloramin** $C_3H_7NCl_2$, Sdep. 117°, gelbes Oel. **Dipropylchloramin** $(C_3H_7)_2NCl$, Sdep. 143° u. a. m. (B. **8**, 1470; **9**, 146; **16**, 558; **23**, R. 386; **26**, R. 188; A. **230**, 222).

Die Dibromide der höheren primären Alkylamine geben mit Alkalien: *Nitrile.*

d) **Alkyl-Thionylamine**, alkylirte Imide der schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid (1 Mol.) auf ein primäres Amin (3 Mol.) in ätherischer Lösung (Michaelis A. **274**, 187):

$$3CH_3NH_2 + SOCl_2 = CH_3N{=}SO + 2CH_3NH_2.HCl$$

Die niedrig siedenden Glieder der Reihe sind an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeiten. Mit Wasser setzen sie sich in SO_2 und das primäre Amin um. **Thionylmethylamin** CH_3NSO, Sdep. 58—59°. **Thionylaethylamin**, Sdep. 70—75°. **Thionylisobutylamin** $(CH_3)_2CH.CH_2N{:}SO$, Sdep. 117°.

e) **Thionaminsäuren** sind die Einwirkungsproducte von SO_2 auf primäre Amine: $C_2H_5NH.SO_2H$ **Aethylthionaminsäure**, weisses hygroscopisches Pulver.

f) **Alkyl-Sulfamide und Alkyl-Sulfaminsäuren.** Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf die freien secundären Amine entstehen Sulfamide, wie $SO_2\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}$, während mit den HCl-Salzen der secundären Amine Chloride $SO_2\begin{matrix}\diagup NR_2\\ \diagdown Cl\end{matrix}$ gebildet werden, die sich mit Wasser zu Sulfaminsäuren $SO_2\begin{matrix}\diagup NR_2\\ \diagdown OH\end{matrix}$ umsetzen (A. **222**, 118). In ähnlicher Weise wirkt auch SO_3 auf primäre und secundäre Amine unter Bildung von Mono- und Dialkylsulfaminsäuren (B. **16**, 1265).

g) **Nitrosamine.** Alle basischen secundären Amine (Imide) wie $(CH_3)_2NH$ und $(C_2H_5)_2NH$ sind befähigt durch Ersetzung des Wasserstoffes der Imidgruppe solche Nitrosoamine zu bilden. Man gewinnt sie entweder aus den freien Imiden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösungen in Wasser, Aether oder Eisessig, oder aus den Salzen mittelst Kaliumnitrit beim Erwärmen in wässeriger und saurer Lösung (s. S. 165 und B. **9**, 111). Sie bilden meist ölige, gelbe Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, unzersetzt destilliren und auch mit Wasserdampf flüchtig sind. Durch Alkalien und Säuren werden sie meist nicht verändert, mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoreaction. Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bilden sie die Hydrazine (S. 170). Durch Kochen mit Salzsäure werden sie in salpetrige Säure und Dialkylamine gespalten.

Dimethylnitrosamin $(CH_3)_2N.NO$, Sdep. 148°, **Diaethylnitrosamin**, Sdep. 177° u. a. m.

h) **Nitroamine**, welche die Nitrogruppe an Stickstoff gebunden enthalten, entstehen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf verschiedene Amidderivate (B, **18**, R. 146; **22**, R. 295),

Methylnitramin $CH_3.NH(NO_2)$, aus Methylcarbaminsäureestern CH_3.

NH.CO_2R, schmilzt bei 38° und ist sauer. **Aethylnitramin** C_2H_5.NH(NO_2), schmilzt bei 3°. **Dimethylnitramin** $(CH_3)_2N(NO_2)$ entsteht aus Methylnitramin mittelst Kalilauge und Methyljodid, schmilzt bei 58° und siedet bei 187° (B. **22**, R. 296).

i. Alkylhydrazine.

Wie die Amine von Ammoniak, so leiten sich die Hydrazine von dem Hydrazin oder Diamid $H_2N.NH_2$, einem Analogon des flüssigen Phosphorwasserstoffs $H_2P.PH_2$ ab. Schon lange bevor das freie Hydrazin aus der sog. *Diazoessigsäure* (s. d.) dargestellt worden war, kannte man Derivate desselben, von denen namentlich die von E. Fischer entdeckten aromatischen Hydrazine eine hohe Bedeutung beanspruchen (s. Phenylhydrazin C_6H_5.NH.NH_2).

Die Monoalkylhydrazine entstehen aus den Monoalkylharnstoffen NH_2.CO.NH.R und den symmetrischen Dialkylharnstoffen CO(NHR)$_2$ durch Umwandlung in ihre Nitrosoverbindungen und deren Reduction zu Hydrazinen der Harnstoffe:

$$\begin{matrix} CH_3.NH \\ CH_3.NH \end{matrix}\!\!>CO \quad \text{gibt} \quad \begin{matrix} CH_3.NH \\ CH_3.N \end{matrix}\!\!>CO \atop \quad\quad \backslash NO \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3.NH \\ CH_3.N \end{matrix}\!\!>CO \atop \quad\quad \backslash NH_2$$

Letztere zerfallen, ähnlich allen Harnstoffverbindungen, beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in CO_2, Alkylamin und Alkylhydrazin. Die Monoalkylhydrazine reduciren Fehling'sche Lösung in der Kälte, die Dialkylhydrazine erst in der Wärme, wodurch sie sich von den Aminen unterscheiden, denen sie sonst in ihren Eigenschaften sehr gleichen.

Methylhydrazin CH_3.NH.NH_2 ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 87° siedet, nach Methylamin riecht und an der Luft durch Wasseraufnahme raucht (B. **22**, R. 670). **Aethylhydrazin** C_2H_5.NH.NH_2 siedet bei 100°.

Durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf Aethylhydrazin entsteht das Kaliumsalz der Aethylhydrazinsulfosäure C_2H_5.NH–NH.SO_3K, welches durch Quecksilberoxyd zu dem Kaliumsalz der Diazoaethansulfonsäure C_2H_5.N=N.SO_3K oxydirt wird. Dieser Körper ist in der Fettreihe der einzige näher bekannte Vertreter einer in der Benzolreihe in zahlreichen Gliedern vorkommenden, sehr wichtigen Klasse von Verbindungen, welche Diazokörper genannt werden und durch die einerseits an Kohlenstoffradicale gebundene Diazogruppe –N=N– charakterisirt sind.

Die Dialkylhydrazine, wie $(CH_3)_2N.NH_2$, entstehen aus den Nitrosoaminen (S. 169) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer und wässeriger Lösung:

$$(CH_3)_2N.NO + 4H = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O.$$

Dimethylhydrazin $(CH_3)_2N.NH_2$ und **Diaethylhydrazin** sind bewegliche Flüssigkeiten, von ammoniakalischem Geruch, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ersteres siedet bei 62°, letzteres bei 97°. **Thionyldiaethylhydrazin** $(C_2H_5)_2$N.NSO, Sdep. 73° unter 20 mm (B. **26**, 310).

Das Diaethylhydrazin verbindet sich mit Aethyljodid zu einem Körper, welcher als das Ammoniumjodid $(C_2H_5)_3\overset{V}{N}{<}^{NH_2}_{J}$ aufzufassen ist, da er durch Alkalien nicht zerlegt wird und mit feuchtem Silberoxyd ein stark alkalisches Ammoniumhydroxyd bildet. Durch nascirenden Wasser-

stoff (Zink und Schwefelsäure) zerfällt dieses Jodid in Triaethylamin, Ammoniak und Jodwasserstoff. Auch diese Reaction spricht dafür, dass die Ammoniumkörper atomistische Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs darstellen (A. **199**, 318). Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Diaethylhydrazin entsteht das Tetraethyltetrazon $(C_2H_5)_2N.N:N.N(C_2H_5)_2$, eine lauchartig riechende, stark basische Flüssigkeit.

k. Alkylhydroxylamine.

Durch Eintritt einer Alkylgruppe in Hydroxylamin können zwei isomere Verbindungen entstehen, z. B.:

$NH_2.O.CH_3$ und $CH_3.NH.OH$
α-Methylhydroxylamin β-Methylhydroxylamin.

Die Verbindungen beider Formen werden aus den isomeren Benzaldoximen (s. d.), die β-Verbindungen aus dem sog. Synmetanitrobenzaldoxim durch Alkylirung mit Natriumalkoholat und Jodalkyl und Spaltung des Aethers mit conc. Salzsäure erhalten (B. **23**, 599; **26**, 2377, 2514). α-Verbindungen entstehen aus Alkylbenzhydroxamsäureestern (s. d.) durch Spaltung, β-Verbindungen als Zwischenproduct bei der Reduction der Nitroparaffine:

$$CH_3.NO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl = CH_3NH.OH + H_2O + 2SnCl_4.$$

α-Methylhydroxylamin, *Methoxylamin* $NH_2.OCH_3$ bildet ein bei 149° schmelzendes Chlorhydrat und reducirt zum Unterschied von NH_2OH nicht alkalische Kupferlösung. **α-Aethylhydroxylamin,** *Aethoxylamin* $NH_2OC_2H_5$, Sdep. 68°.

β-Methylhydroxylamin CH_3NHOH, Schmp. 41—42°, Sdep. 61—62° (16 mm) (B. **23**, 3597; **24**, 3528; **25**, 1716; **26**, 2514). **β-Aethylhydroxylamin,** Schmp. 59—60°.

α,β-Diaethylhydroxylamin $C_2H_5NHOC_2H_5$ und **Triaethylhydroxylamin** $(C_2H_5)_2N.OC_2H_5$, Sdep. 98°, entstehen durch Einwirkung von C_2H_5Br auf Aethoxylamin (B. **22**, R. 590).

Triaethylaminoxyd $(C_2H_5)_3N:O$, Sdep. 155°, isomer mit Triaethylhydroxylamin, ist durch Einwirkung von $Zn(C_2H_5)_2$ auf $C_2H_5NO_2$ erhalten worden (B. **22**, R. 250).

---

6. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

A. **Phosphorbasen** oder **Phosphine** und **Alkylphosphoniumverbindungen.** Der Phosphorwasserstoff PH_3 hat nur schwach basische Eigenschaften. Er vereinigt sich mit HJ zwar zu Phosphoniumjodid, das jedoch durch Wasser wieder in seine Componenten zerlegt wird. Ersetzt man die Wasserstoffatome des PH_3 durch Alkyle, so entstehen die Phosphorbasen oder Phosphine, die sich im chemischen Charakter um so mehr dem Ammoniak und den Aminen nähern, je mehr Alkoholradicale sie enthalten.

1) An der Luft oxydiren sie sich sehr energisch, meist unter Selbstentzündung; ihre Darstellung muss daher unter Luftabschluss geschehen. Bei gemässigter Oxydation mit Salpetersäure gehen die primären Phosphine in Alkylphosphosäuren, die secun-

dären in **Alkylphosphinsäuren**, die tertiären an der Luft in **Alkylphosphinoxyde** über:

Aethylphosphin:	$C_2H_5PH_2 \longrightarrow$	$C_2H_5PO(OH)_2$	Aethylphosphosäure
Diaethylphosphin:	$(C_2H_5)_2PH \longrightarrow$	$(C_2H_5)_2PO(OH)$	Diaethylphosphinsäure
Triaethylphosphin:	$(C_2H_5)_3P \longrightarrow$	$(C_2H_5)_3PO$	Triaethylphosphinoxyd.

2) Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich leicht (B. **25**, 2436), ebenso mit Halogenen. 3) Die primären Phosphine sind wie PH_3 nur schwache Basen, ihre Salze werden wie PH_4J durch Wasser zerlegt, während die Salze der secundären und tertiären Phosphine erst durch Alkalilauge gespalten werden.

4) Die tertiären Phosphine vereinigen sich mit Jodalkylen zu **Tetraalkylphosphoniumjodiden**, die ebenso wenig wie die Tetraalkylammoniumjodide durch Kalilauge zerlegt werden, weil die mit feuchtem Silberoxyd aus ihnen darstellbaren **Tetraalkylphosphoniumhydroxyde**, ähnlich wie die *Tetraalkylammoniumhydroxyde*, stärkere Basen wie die Alkalien sind (S. 167):

$$P(CH_3)_3 \xrightarrow{CH_3J} P(CH_3)_4J \xrightarrow{(AgOH)} P(CH_3)_4OH.$$

Entdeckt wurden die tertiären Phosphine 1846 von **Thénard**, die primären und secundären Phosphine 1871 von A. W. **Hofmann** (B. **4**, 430).

Bildungsweisen. 1) Durch sechsstündiges Erhitzen von Jodphosphonium (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 151) mit Alkyljodiden (Aethyljodid) bei Gegenwart gewisser Metalloxyde, namentlich Zinkoxyd, auf 150°. Es entsteht $P(C_2H_5)H_2.HJ$ und $P(C_2H_5)_2H.HJ$, von denen das erstere durch Wasser zerlegt wird (s. o.) und nach dem Abdestilliren von $P(C_2H_5)H_2$ das zweite durch Kalilauge (A. W. **Hofmann**):

$$2PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = 2[P(C_2H_5)H_2.HJ] + ZnJ_2 + H_2O$$
$$PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = P(C_2H_5)_2H.HJ + ZnJ_2 + H_2O$$
$$P(C_2H_5)H_2HJ \xrightarrow{H_2O} P(C_2H_5)H_2 + HJ.$$

2) Durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkyljodiden (Methyljodid] auf 150—180° — ohne Zusatz der Metalloxyde — entstehen tertiäre Phosphine und Phosphoniumjodide, die sich durch Alkalilauge trennen lassen (s. o.):

$$PH_4J + 3CH_3J = P(CH_3)_3.HJ + 3HJ.$$
$$P(CH_3)_3HJ + CH_3J = P(CH_3)_4J + HJ.$$

3) Tertiäre Phosphine entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Phosphorcalcium (**Thénard**) und 4) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf PCl_3:

$$2PCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2P(CH_3)_3 + 3ZnCl_2.$$

Die **Phosphine** sind farblose, stark lichtbrechende flüchtige Flüssigkeiten von äusserst starkem betäubendem Geruch, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, sich ungemein leicht oxydiren (S. 171) und neutral reagiren.

1) **Primäre Phosphine**: **Methylphosphin** $P(CH_3)H_2$ verdichtet sich bei —14° zu einer beweglichen Flüssigkeit. **Aethylphosphin** $P(C_2H_5)H_2$, Sdep. 25°. **Isopropylphosphin** $P(C_3H_7)H_2$ siedet bei 41°, **Isobutylphosphin** $P(C_4H_9)H_2$ bei 62°. Durch rauchende Salpetersäure werden die primären Phosphine zu *Alkylphosphosäuren* oxydirt; ihre jodwasserstoffsauren Salze werden durch Wasser zersetzt.

2) Secundäre Phosphine: **Dimethylphosphin** $P(CH_3)_2H$, Sdep. 25°; **Diaethylphosphin** $P(C_2H_5)_2H$, Sdep. 85°; **Diisopropylphosphin** $P(C_3H_7)_2H$, Sdep. 118°. **Diisoamylphosphin** $P(C_5H_{11})_2H$, Sdep. 210—215°, ist nicht mehr selbstentzündlich. Durch rauchende Salpetersäure werden die secundären Phosphine zu *Dialkylphosphinsäuren* oxydirt; ihre jodwasserstoffsauren Salze werden nicht durch Wasser zerlegt.

3) Tertiäre Phosphine: **Trimethylphosphin** $P(CH_3)_3$, Sdep. 40°. **Triaethylphosphin** $P(C_2H_5)_3$, Sdep. 127°. Beide tertiären Phosphine verbinden sich mit O zu Phosphinoxyd, mit S, Cl_2, Br_2, Halogenwasserstoffen, Halogenalkylen und mit CS_2 zu $P(C_2H_5)_3CS_2$, rothe, bei 95° schmelzende, unzersetzt sublimirende Blättchen, eine charakteristische Verbindung, deren Entstehung zum Nachweis sowohl von CS_2 als tertiären Phosphinen dienen kann.

Fast allen diesen Reactionen nach verhält sich das *Triaethylphosphin* wie ein stark positives zweiwerthiges Metall, etwa wie Calcium. Durch Addition von 3 Alkylgruppen erlangt das fünfwerthige metalloïde Phosphoratom den Charakter eines zweiwerthigen Erdalkalimetalles. Durch weitere Anlagerung eines Alkyls gewinnt der Phosphor in der Phosphoniumgruppe $P(CH_3)_4$ die Eigenschaften eines einwerthigen Alkalimetalles. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich beim Schwefel (S. 150), beim Tellur, Arsen und bei fast allen wenig positiven Metallen.

4) Phosphoniumbasen. Die Tetraalkylphosphoniumbasen gleichen in Bildung und Eigenschaften ungemein den Tetraalkylammoniumbasen. **Tetramethyl- und Tetraaethylphosphoniumhydroxyd** $P(C_2H_5)_4.OH$ sind an der Luft zerfliessliche krystallinische Massen, von stark alkalischer Reaction. In ihrem Verhalten beim Erhitzen macht sich die grosse Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff in der Art geltend, dass im Gegensatz zu den entsprechenden Ammoniumverbindungen ein *Trialkylphosphinoxyd* und ein *Paraffin* entsteht; aus Tetramethylphosphoniumoxydhydrat: Trimethylphosphinoxyd und Methan:

$$P(CH_3)_4.OH = P(CH_3)_3O + CH_4.$$

Tetramethyl- und Tetraaethylphosphoniumjodid $P(C_2H_5)_4J$ sind weisse, gut krystallisirende Verbindungen, die beim Erhitzen in Trialkylphosphine und Jodalkyle zerfallen.

B. **Alkylphosphosäuren.** Wie oben erwähnt, entstehen diese Verbindungen durch Oxydation der primären Phosphine mittelst Salpetersäure, sie leiten sich von der *unsymmetrischen phosphorigen Säure* $HPO(OH)_2$ ab.

Methylphosphosäure $CH_3PO(OH)_2$ schmilzt bei 105°. PCl_5 verwandelt sie in CH_3POCl_2, welches bei 32° schmilzt und bei 163° siedet. **Aethylphosphosäure** $C_2H_5PO(OH)_2$ schmilzt bei 44°.

C. **Alkylphosphinsäuren.** Die Alkylphosphinsäuren leiten sich von der *unterphosphorigen Säure* $H_2PO(OH)$ ab, sie entstehen, wie bereits angeführt wurde durch Oxydation der *secundären Phosphine* mit rauchender Salpetersäure. **Dimethylphosphinsäure** $(CH_3)_2PO(OH)$ bildet eine paraffinähnliche Masse, die bei 76° schmilzt und unzersetzt flüchtig ist. Ueber **Diaethyldithiophosphinsäure** $(C_2H_5)_2PSSH$ s. B. 25, 2441.

D. **Alkylphosphinoxyde** entstehen durch Oxydation der Trialkylphosphine an der Luft oder mit HgO, ferner bei der Zersetzung der *Tetraalkylphosphoniumhydroxyde* durch Hitze. **Triaethylphosphinoxyd** $P(C_2H_5)_3O$, schmilzt bei 53° und siedet bei 243°. Mit Haloïdsäuren bildet es z. B. $P(C_2H_5)_3Cl_2$, aus dem beim Erwärmen mit Na: Triaethylphosphin re-

generirt wird. Das entsprechende **Triaethylphosphinsulfid** $P(C_2H_5)_3S$ aus Triaethylphosphin und Schwefel schmilzt bei 94°.

Auch den Alkylchloraminen entsprechende Abkömmlinge des PCl_3 sind bekannt (B. **18**, 2174).

---

7. Alkylarsenverbindungen.

Dem schon metallischen Charakter des Arsens entsprechend, bilden seine Verbindungen mit den Alkylen einen Uebergang von den Stickstoff- und Phosphorbasen zu den sog. metallorganischen Verbindungen, d. h. den Verbindungen der Alkyle mit den Metallen (S. 180). Ihre Aehnlichkeit mit den Aminen und Phosphinen äussert sich in der Existenz der tertiären Arsine wie $As(CH_3)_3$, welche indessen keine basischen Eigenschaften besitzen und sich nicht mit Säuren verbinden. Dagegen zeigen sie in erhöhtem Grade die Eigenschaft der tertiären Phosphine, sich mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen zu Verbindungen $As(CH_3)_3X_2$ zu vereinigen. Weit wichtiger als die vom Arsenwasserstoff AsH_3 sich ableitenden Trialkyl-Arsine — Mono- und Dialkylarsine sind nicht bekannt — sind die sog. Kakodylverbindungen für die Entwicklung der organischen Chemie geworden.

Schon 1760 fand Cadet die Reaction auf, von der die Untersuchung der Alkylarsenverbindungen ihren Ausgang nahm. Er erhielt durch Destillation von Kaliumacetat mit arseniger Säure eine Flüssigkeit, die späterhin nach ihrem Entdecker als „Cadet'sche *rauchende, arsenikalische Flüssigkeit*" bezeichnet zu werden pflegte. In einer Reihe 1837 bis 1843 ausgeführter, mustergültiger Untersuchungen zeigte Bunsen (A. **37**, 1; **42**, 14; **46**, 1), dass der Hauptbestandtheil von Cadet's Flüssigkeit das „Alkarsin" oder Kakodyloxyd ist, das Oxyd des Radicals „Kakodyl", dessen Darstellung Bunsen ebenfalls gelang. Den Namen Kakodyl abgeleitet von *κακώδης*, stinkend, schlug Berzelius für die furchtbar riechende, giftige Verbindung vor. Bunsen zeigte, dass sich das Kakodyl wie ein zusammengesetztes Radical verhält. So wurde es im Verein mit dem *Cyan* von Gay Lussac und dem in den *Benzoyl*verbindungen von Liebig und Wöhler angenommenen Benzoyl eine Hauptstütze der damals geltenden Radicaltheorie. Später stellte sich heraus, dass das Kakodyl sowenig wie das Cyan ein freies Radical ist, sondern im Sinne der Valenztheorie vielmehr aus einer Verbindung zweier einwerthigen Radicale $-As(CH_3)_2$ zu einem gesättigten Molecül: $\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ | \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}$ besteht. Werthvolle Beiträge zur Alkylarsenchemie lieferten Cahours und Riche (A. **92**, 361), Landolt (A. **92**, 370) und vor allem Baeyer, der die Arsenmonomethylverbindungen auffand und die Beziehungen der Alkylarsenverbindungen zu einander klarer auffassen lehrte (A. **107**, 257).

Reactionen, bei welchen Alkylarsenverbindungen entstehen, sind die folgenden: 1) Durch Erhitzen von Kaliumacetat und arse-

niger Säure bildet sich *Kakodyloxyd* oder *Alkarsin*; scharfe Reaction auf Arsen einer- und Essigsäure andrerseits:

$$4CH_3CO_2K + As_2O_3 = [(CH_3)_2As]_2O + 2CO_3K_2 + 2CO_2.$$

2) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Arsentrichlorid und 3) durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Arsennatrium entstehen *Trialkylarsine*, in letzterem Fall daneben *Tetraalkyldiarsine*: *Aethylkakodyl*:

$$2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2As(CH_3)_3 + 3ZnCl_2$$
$$AsNa_3 + 3C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ.$$

4) Durch Umsetzung von Trinatriumarsenit mit Jodalkylen bilden sich alkylarsonsaure Natriumsalze (A. **249**, 147):

$$AsO_3Na_3 + CH_3J = CH_3AsO(ONa)_2 + NaJ.$$

Uebersicht über die Alkyl-(Methyl-)arsenverbindungen.

CH_3AsCl_2	Methylarsendichlorid	CH_3AsO	Methylarsenoxyd	$CH_3AsO(OH)_2$	Methylarsonsäure
$(CH_3)_2AsCl$	Kakodylchlorid	$[(CH_3)_2As]_2O$	**Kakodyloxyd**	$(CH_3)_2As.OOH$	Kakodylsäure
$(CH_3)_3As$	Trimethylarsin	$(CH_3)_3AsO$	Trimethylarsinoxyd		
$(CH_3)_4AsJ$	Tetramethylarsoniumjodid	$(CH_3)_4AsOH$	Tetramethylarsoniumhydroxyd		
$(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$	**Kakodyl.**				

Monoalkylarsenverbindungen. Die Gewinnung des Monomethylarsenchlorides $As(CH_3)Cl_2$ beruht auf der Eigenschaft der Verbindungen der Formel AsX_3, durch Addition zweier Halogenatome (Cl_2) in Verbindungen der Form AsX_5 überzugehen, welche um so leichter Chlormethyl abspalten, je mehr Chloratome sie enthalten; so zerfällt $As(CH_3)Cl_4$ schon bei 0^0 in $AsCl_3$ und CH_3Cl, $As(CH_3)_2Cl_3$ bei 50^0 in $As(CH_3)Cl_2$ und CH_3Cl:

$$As(CH_3)_3 \xrightarrow{+Cl_2} As(CH_3)_3Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + As(CH_3)_2Cl$$
$$As(CH_3)_2Cl \xrightarrow{+Cl_2} As(CH_3)_2Cl_3 \xrightarrow{50^0} CH_3Cl + As(CH_3)Cl_2$$
$$As(CH_3)Cl_2 \xrightarrow{+Cl_2} As(CH_3)Cl_4 \xrightarrow{0^0} CH_3Cl + AsCl_3.$$

Methylarsendichlorid CH_3AsCl_2 entsteht aus $As(CH_3)_2Cl_3$ (s. o.) und aus Kakodylsäure mit Salzsäure:

$$(CH_3)_2AsO.OH + 3HCl = CH_3AsCl_2 + CH_3Cl + 2H_2O.$$

In Wasser lösliche, bei 133^0 siedende, schwere Flüssigkeit, die sich bei -10^0 mit Cl_2 zu $As(CH_3)Cl_4$ vereinigt. Durch CO_3Na_2 entsteht **Methylarsenoxyd** $As(CH_3)O$, Schmp. 95^0, durch H_2S: **Methylarsensulfid** $As(CH_3)S$, Schmp. 110^0. Methylarsenoxyd verwandelt sich mit Salzsäure in Methylarsendichlorid, mit H_2S in Methylarsensulfid, mit Ag_2O und Wasser in das Silbersalz der **Methylarsonsäure** $CH_3AsO(OH)_2$, die der *Methylphosphosäure* $CH_3PO(OH)_2$ entspricht (S. 173), und deren Natriumsalz auch aus Natriumarsenit AsO_3Na_3 mit Jodmethyl entsteht (s. o.).

Dimethylarsenverbindungen. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Dimethylarsenverbindungen bildet das **Kakodyloxyd** oder **Alkarsin** $\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\!>\!O$, dessen Darstellung aus Ka-

liumacetat und Arsentrioxyd bereits erwähnt wurde (S. 174). Das rohe Kakodyloxyd entzündet sich in Folge eines geringen Gehaltes von freiem Kakodyl von selbst an der Luft. Aus Kakodylchlorid mit Kali dargestellt, bildet es eine nicht selbstentzündliche Flüssigkeit von betäubendem Geruch, die bei —25° erstarrt, bei 120° siedet und bei 15° das spec. Gew. 1,462 besitzt. In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Kakodylchlorid $(CH_3)_2AsCl$, Sdep. 100°, entsteht 1) aus Trimethylarsendichlorid $As(CH_3)_3Cl_2$ beim Erhitzen (S. 175), 2) aus Kakodyloxyd mit HCl, 3) aus Kakodyl mit Cl_2. Verbindet sich mit Cl_2 zu dem *Dimethylarsentrichlorid* $As(CH_3)_2Cl_3$, das den Uebergang von den Dimethylarsenverbindungen zu den Monomethylarsenverbindungen vermittelt. **Kakodylsulfid** $[(CH_3)_2As]_2S$ aus Kakodylchlorid und Baryumsulfid; selbstentzündlich. **Kakodylcyanid** $(CH_3)_2AsCN$, Schmp. 33°, Sdep. 140°, aus dem Chlorid mit $Hg(CN)_2$.

Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO.OH$ entspricht in der Zusammensetzung der Dimethylphosphinsäure $(CH_3)_2PO.OH$ (S. 173). Bei langsamer Oxydation geht das Kakodyloxyd in kakodylsaures Kakodyloxyd über, das bei der Destillation mit Wasser in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfällt:

$$\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!O + O = \begin{matrix} As(CH_3)_2-O \\ \vdots \\ As(CH_3)_2-O \end{matrix}$$

$$2\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2O \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O = [As(CH_3)_2]_2O + 2As(CH_3)_2O.OH$$

Ferner wird sie durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kakodyloxyd erhalten:

$$\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>\!O + 2HgO + H_2O = 2As(CH_3)_2O.OH + 2Hg.$$

In Wasser leicht löslich, geruchlos, schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Durch H_2S wird sie in *Kakodylsulfid*, durch HJ in **Kakodyljodid** $(CH_3)_2AsJ$, und durch PCl_5 in **Dimethylarsentrichlorid** $(CH_3)_2AsCl_3$ umgewandelt, das wie ein Säurechlorid mit Wasser Kakodylsäure regenerirt.

Kakodyl, Arsendimethyl $As_2(CH_3)_4 = \begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ \vdots \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}$ entsteht aus Kakodylchlorid durch Erhitzen mit Zinkspähnen in einer CO_2-Atmosphäre:

$$O\!\!<\!\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix} \xrightarrow{2HCl} \begin{matrix} Cl.As(CH_3)_2 \\ Cl.As(CH_3)_2 \end{matrix} \xrightarrow{Zn} \begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ \vdots \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Das Kakodyl ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 170° siedet und bei —6° krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen äusserst starken Geruch, der Erbrechen hervorruft, entzündet sich sehr leicht an der Luft und verbrennt zu As_2O_3, Kohlendioxyd und Wasser. Mit Chlor bildet das Kakodyl Kakodylchlorid; mit Schwefel Kakodylsulfid. Salpetersäure verwandelt es in das Nitrat des Kakodyloxydes $As(CH_3)_2O.NO_2$. **Aethylkakodyl** $As_2(C_2H_5)_4$, neben *Triaethylarsin*, aus Arsennatrium und Jodaethyl, Sdep. 185—190°, selbstentzündlich, geht durch Oxydation in **Diaethylarsinsäure** $(C_2H_5)_2AsOOH$ über.

Tertiäre Arsine. Die tertiären Arsine entstehen aus Arsen-

chlorid und Zinkalkyl oder Arsennatrium und Jodallyl (s. o.). In letzterem Fall neben Alkylkakodyl, von dem sie durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Trimethylarsin $As(CH_3)_3$ und **Triaethylarsin** $As(C_2H_5)_3$ sind unangenehm riechende Flüssigkeiten. Sie verbinden sich mit O zu **Trimethylarsinoxyd** und **Triaethylarsinoxyd** $As(C_2H_5)_3O$, Verbindungen, die dem *Triaethylaminoxyd* (S. 171) und dem *Triaethylphosphinoxyd* (S. 173) entsprechen; mit S zu **Trimethyl-** und **Triaethylarsinsulfid** $As(C_2H_5)_3S$; mit Br_2 und J_2 zu **Trimethylarsinbromid** $As(CH_3)_3Br_2$ und **Triaethylarsinjodid** $As(C_2H_5)_3J_2$.

Quaternäre Alkylarsoniumverbindungen. **Tetramethylarsoniumjodid** $As(CH_3)_4J$ und **Tetraaethylarsoniumjodid** $As(C_2H_5)_4J$ entstehen aus Trimethylarsin und Triaethylarsin mit Jodmethyl beziehungsweise Jodaethyl; beide Verbindungen krystallisiren und entsprechen den Tetraalkylammonium- und -phosphoniumjodiden (S. 173). Wie diese gehen sie mit feuchtem Silberoxyd in Oxydhydrate über: **Tetramethylarsoniumhydroxyd** $As(CH_3)_4OH$ und **Tetraaethylarsoniumhydroxyd** $As(C_2H_5)_4OH$, krystallinische, zerfliessliche Körper, die stark alkalisch reagiren.

---

8. Alkylverbindungen des Antimons.

Die Verbindungen des Antimons mit den Alkylen sind denen des Arsens recht ähnlich, es existiren jedoch nur tertiäre Stibine und quaternäre Stiboniumverbindungen, deren Kenntniss man vorzugsweise Löwig und Landolt verdankt.

Tertiäre Stibine entstehen wie die tertiären Arsine:
1) durch Einwirkung von Jodalkylen auf Antimonkalium oder -natrium;
2) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Antimontrichlorid.

Trimethylstibin $Sb(CH_3)_3$, Sdep. 81°, spec. Gew. 1,523 bei 15°, und **Triaethylstibin** $Sb(C_2H_5)_3$, Sdep. 159°, sind in Wasser unlösliche, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die im Verhalten an ein zweiwerthiges Metall, etwa Zn oder Ca, erinnern. Sie vereinigen sich nicht nur unmittelbar mit O, sondern auch mit S und Cl_2; sie zersetzen sogar conc. Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung:

$$Sb(C_2H_5)_3 + 2HCl = Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + H_2.$$

Triaethylstibinoxyd $Sb(C_2H_5)_3O$ ist in Wasser löslich, ebenso das in glänzenden Krystallen darstellbare **Triaethylstibinsulfid** $Sb(C_2H_5)_3S$, dessen Lösung sich etwa wie eine Calciumsulfidlösung verhält, indem sie aus den Salzlösungen der Schwermetalle *Metallsulfide* unter Bildung von Triaethylstibinsalzen abscheidet.

Quaternäre Stiboniumverbindungen, aus den tertiären Stibinen durch Addition von Jodalkylen dargestellt, liefern mit feuchtem Silberoxyd die Tetraalkylstiboniumhydroxyde. **Tetramethyl-** und **Tetraaethylstiboniumjodid** $Sb(C_2H_5)_4J$, sowie **Tetramethyl-** und **Tetraaethylstiboniumhydroxyd** $Sb(C_2H_5)_4OH$ gleichen in ihren Eigenschaften ungemein den entsprechenden Arsenverbindungen.

---

9. Alkylverbindungen des Wismuths.

Die Alkylverbindungen des Wismuths schliessen sich denen des Antimons und Arsens an; allein wegen seiner mehr metallischen Natur vermag das Wismuth keine den Stibonium- oder Arsoniumverbindungen entsprechenden

Körper zu liefern. Auch sind bei den Trialkylbismuthinen die Alkylreste weit weniger fest mit dem Wismuth verbunden als bei den entsprechenden Arsen- und Antimonverbindungen mit Arsen und Antimon.

Tertiäre Bismuthine entstehen wie die tertiären Arsine und Stibine:
1) durch Einwirkung von Jodalkylen auf Wismuthkalium;
2) durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Wismuthtribromid.

Wismuthtrimethyl und **Wismuthtriaethyl** $Bi(C_2H_5)_3$ sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck explodiren (B. **20**, 1516; **21**, 2035). Das Wismuthtrimethyl wird durch Salzsäure unter Bildung von *Methan* in $BiCl_3$ umgewandelt. Das Wismuthtriaethyl ist selbstentzündlich, es liefert mit Jod: **Wismuthdiaethyljodid** $Bi(C_2H_5)_2J$ und mit $HgCl_2$: **Wismuthdiaethylchlorid** $Bi(C_2H_5)Cl_2$: $Bi(C_2H_5)_3 + 2HgCl_2 = Bi(C_2H_5)Cl_2 + 2Hg(C_2H_5)Cl$.

Die alkoholische Lösung von Wismuthaethyljodid liefert mit Alkalien das **Wismuthaethyloxyd** $Bi(C_2H_5)O$, ein an der Luft entzündliches amorphes gelbes Pulver; mit Silbernitrat: **Wismuthaethylnitrat** $Bi(C_2H_5)(O.NO_2)_2$.

---

10. Alkylborverbindungen.

Die Trialkylborine entstehen durch Einwirkung von Zinkalkyl 1) auf BCl_3 und 2) auf Borsäureaethylester (S. 146) (Frankland, A. **124**, 129):

$$2B(OC_2H_5)_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2B(C_2H_5)_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2.$$

Trimethylborin ist ein Gas. **Triaethylborin** $B(C_2H_5)_3$ siedet bei 95°. Beide entzünden sich an der Luft und besitzen einen äusserst scharfen Geruch. Mit Salzsäure liefert Triaethylborin: Aethan und **Bordiaethylchlorid** s. o. $Bi(CH_3)_3$:

$$B(C_2H_5)_3 + HCl = B(C_2H_5)_2Cl + C_2H_6.$$

Aus Bortriaethyl entsteht durch gemässigte Oxydation an der Luft **Aethylborsäurediaethylester** $C_2H_5B(OC_2H_5)_2$, Sdep. 125°, daraus durch Wasser **Aethylborsäure** $C_2H_5B(OH)_2$.

---

11. Alkylsiliciumverbindungen.

Das Silicium ist das nächste Analogon des Kohlenstoffs; seine Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff tritt besonders in seinen Verbindungen mit Alkoholradicalen hervor, die in vieler Hinsicht den entsprechend constituirten Paraffinen gleichen (Friedel; Crafts; Ladenburg, A. **203**, 241). Auf die Analogie zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen hat Wöhler schon im Jahre 1863 bestimmt hingewiesen:

Siliciumtetramethyl $Si(CH_3)_4$ entspricht dem *Tetramethylmethan* $C(CH_3)_4$,
Siliciumtetraaethyl $Si(C_2H_5)_4$ entspricht dem *Tetraaethylmethan* $C(C_2H_5)_4$.

Sie entstehen ähnlich den Alkylborinen durch Einwirkung von Zinkalkylen 1) auf Halogensiliciumverbindungen, 2) auf Kieselsäureester.

Siliciumtetramethyl $Si(CH_3)_4$, aus $SiCl_4$ und $Zn(CH_3)_2$, siedet bei 30°. **Siliciumtetraaethyl, Siliconproperties** $Si(C_2H_5)_4$, aus $SiCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$, geht mit Chlor in Siliconorylchlorid über, das durch Kaliumacetat den Essig-

ester des Siliconoylalkohols und durch Verseifen mit Alkalilauge den **Siliconoylalkohol** selbst liefert:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \quad \diagup C_2H_5 \\ Si \\ C_2H_5 \diagup \quad \diagdown C_2H_5 \\ \text{Siliconoran} \\ \text{Sdep. } 153^0 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \quad \diagup C_2H_4Cl \\ Si \\ C_2H_5 \diagup \quad \diagdown C_2H_5 \\ \text{Siliconoylchlorid} \\ \text{Sdep. } 185^0 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \quad \diagup C_2H_4OH \\ Si \\ C_2H_5 \diagup \quad \diagdown C_2H_5 \\ \text{Siliconoylalkohol} \\ \text{Sdep. } 190^0. \end{matrix}$$

Disiliciumhexaaethyl $(C_2H_5)_3Si_Si(C_2H_5)_3$, aus Si_2J_6 und $Zn(C_2H_5)_2$, siedet bei 250—253⁰.

Triaethylsilicium-aethylester $(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$, Sdep. 153⁰; **Diaethylsilicium-diaethylester** $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, Sdep. 155,8⁰. **Aethylsilicium-triaethylester** $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, kampherartig riechende Flüssigkeit, Sdep. 159⁰. Diese drei Verbindungen entstehen durch Einwirkung von $Zn(C_2H_5)_2$ auf *Kieselsäureaethylester* $Si(OC_2H_5)_4$ (S. 147).

Aus dem Triaethylsilicium-aethylester entsteht durch Essigsäureanhydrid der Essigester, welcher beim Verseifen mit Kali das dem *Triaethylcarbinol* in der Zusammensetzung entsprechende **Triäthylsiliciumhydroxyd** oder **Triaethylsilicol** $(C_2H_5)_3Si.OH$ liefert.

Diaethylsiliciumdiaethylester geht mit Acetylchlorid in das **Diaethylsiliciumchlorid** $(C_2H_5)_2SiCl_2$, Sdep. 148⁰, über, welches mit Wasser das dem *Diaethylketon* in der Zusammensetzung entsprechende **Diaethylsiliciumoxyd** $(C_2H_5)_2SiO$ ergibt.

Der Aethylsilicium-triaethylester wird durch Acetylchlorid in das **Aethylsiliciumtrichlorid** $C_2H_5SiCl_3$ verwandelt, eine an der Luft rauchende, gegen 100⁰ siedende Flüssigkeit, die mit Wasser in die der Propionsäure in der Zusammensetzung entsprechende **Silicopropionsäure, Aethylkieselsäure** $C_2H_5SiO.OH$ übergeht, ein amorphes, an der Luft verglimmendes Pulver, das mit der ihm entsprechenden Propionsäure nur die Eigenschaft theilt, eine Säure zu sein. Uebersichtlich zusammengestellt entsprechen sich:

$(C_2H_5)_3SiOH$	Triaethylsilicol	$(C_2H_5)_3C.OH$	Triaethylcarbinol
$(C_2H_5)_2SiO$	Diaethylsiliciumoxyd	$(C_2H_5)_2CO$	Diaethylketon
$C_2H_5.SiOOH$	Silicopropionsäure	$C_2H_5.COOH$	Propionsäure.

12. Alkylgermaniumverbindung.

Die Germaniumverbindungen bilden den Uebergang von den Silicium- zu den Zinnverbindungen: **Germaniumaethyl** $Ge(C_2H_5)_4$, aus $GeCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$ erhalten, bildet eine lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdep. 160⁰ (Cl. Winkler, J. pr. Ch. [2] **36**, 204).

13. Alkylzinnverbindungen.

Ausser den gesättigten Verbindungen mit vier Alkylen, vermag das Zinn auch Verbindungen mit drei und zwei Alkylen auf ein Atom Zinn zu bilden:

$$\begin{matrix} Sn(C_2H_5)_4 \\ \text{Zinntetraethyl} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Sn(C_2H_5)_3 \\ | \\ Sn(C_2H_5)_3 \\ \text{Zinntriaethyl} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Sn(C_2H_5)_2 \\ \| \\ Sn(C_2H_5)_2 \\ \text{Zinndiaethyl.} \end{matrix} \quad \text{oder} \quad Sn(C_2H_5)_2$$

Die Alkylzinnverbindungen wurden von Löwig, Cahours, Ladenburg u. a. untersucht.

Die Reactionen, durch welche man das Zinn mit Alkylen verbindet, sind dieselben, die bei Arsen, Antimon und anderen Elementen zur An-

wendung kommen: 1) Einwirkung von Zinkalkylen auf $SnCl_4$; so entstehen $Sn(CH_3)_4$ und $Sn(C_2H_5)_4$; 2) Einwirkung von Jodalkylen auf Zinnnatrium (Zinn allein oder Zinnzink). Enthält die Legirung wenig Natrium, so entsteht vorwiegend $Sn(C_2H_5)_2J_2$, enthält sie viel Natrium, so entsteht $Sn(C_2H_5)_3J$. Aus beiden primär gebildeten Jodiden nimmt Natrium das Jod heraus unter Bildung von $Sn_2(C_2H_5)_4$ und $Sn_2(C_2H_5)_6$. Die beiden letzteren Verbindungen lassen sich durch Alkohol trennen, worin $Sn_2(C_2H_5)_6$ unlöslich ist.

Zinntetramethyl $Sn(CH_3)_4$, Sdep. 78°, **Zinntetraethyl** $Sn(C_2H_5)_4$, Sdep. 181°, spec. Gew. 1,187 bei 23°, sind farblose, ätherisch riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Durch Einwirkung der Halogene, z. B. Jod, werden die in den Zinnalkylen nicht so fest als in den Siliciumalkylen gebundenen Alkylreste schrittweise als Halogenalkyle abgespalten, ebenso wirkt Salzsäure unter Abspaltung von Paraffinen:

$$Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_2H_5J \text{ u. s. w.}$$
$$Sn(C_2H_5)_4 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6 \text{ u. s. w.}$$

Zinntriaethylchlorid $Sn(C_2H_5)_3Cl$, Sdep. 208—210°, spec. Gew. 1,428, **Zinntriaethyljodid** $Sn(C_2H_5)_3J$, Sdep. 231°, spec. Gew. 1,833 bei 22°. Aus beiden unangenehm riechenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Verbindungen entsteht mit feuchtem Silberoxyd oder Kalilauge: **Zinntriaethylhydroxyd** $Sn(C_2H_5)_3OH$, Schmp. 66°, Sdep. 272°. Das Hydroxyd ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt eine stark alkalische Reaction und bildet mit Säuren Salze, z. B. **Zinntriaethylnitrat** $Sn(C_2H_5)_3O.NO_2$. Durch andauerndes Erhitzen geht es in **Zinntriaethyloxyd** $[Sn(C_2H_5)_3]_2O$ über, eine ölige Flüssigkeit, die mit H_2O sogleich wieder das Hydroxyd bildet.

Zinntriaethyl $Sn_2(C_2H_5)_6$ (s. o.), flüssig, riecht senfartig, siedet bei 265—270° unter geringer Zersetzung, unlöslich in Alkohol, verbindet sich mit O zu $[Sn(C_2H_5)_3]_2O$, mit J_2 zu $Sn(C_2H_5)_3J$.

Zinndiaethyl $Sn_2(C_2H_5)_4$ oder $Sn(C_2H_5)_2$ (s. o.) bildet ein dickes Oel, das sich beim Erhitzen in $Sn(C_2H_5)_4$ und Sn zersetzt und sich mit O, sowie den Halogenen verbindet. **Zinndiaethylchlorid** $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$, Schmp. 85°, Sdep. 220°. **Zinndiaethyljodid** $Sn(C_2H_5)_2J_2$, Schmp. 44,5°, Sdep. 245°. **Zinndiaethyloxyd** $Sn(C_2H_5)_2O$, weisses unlösliches Pulver, das aus den entsprechenden Halogenverbindungen durch NH_3 oder Alkali gefällt wird, sich im Ueberschuss der Alkalien löst und mit Säuren Salze bildet, z. B. $Sn(C_2H_5)_2(ONO_2)_2$.

14. Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen bezeichnet man die Verbindungen der Metalle mit einwerthigen Alkylen; Verbindungen mit den zweiwerthigen Alkylenen C_nH_{2n} konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Da es keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloïden gibt, so schliessen sich die metallorganischen Verbindungen einerseits durch die Verbindungen des Antimons und Arsens an die Phosphor- und Stickstoffbasen, andrerseits durch die Tellur- und Selenverbindungen an die Schwefelalkyle und Aether an, während die Bleiverbindungen sich den Zinnverbindungen und diese sich den Siliciumalkylen und den Kohlenwasserstoffen anreihen.

Es ist bemerkenswerth, dass von den Metallen fast nur diejenigen Alkylverbindungen zu bilden befähigt sind, welche sich, ihrer Stellung im periodischen System gemäss, an die electronegativen Metalloïde anschliessen. In den drei grossen Perioden erstreckt sich daher diese Fähigkeit nur bis zu der Gruppe des Zinks (Zn, Cd, Hg) (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 275).

Diejenigen Verbindungen, welche der Maximalvalenz der Metalle entsprechen, wie:

$\overset{II}{Hg}(CH_3)_2$ $\overset{III}{Al}(CH_3)_3$ $\overset{IV}{Sn}(CH_3)_4$ $\overset{IV}{Pb}(CH_3)_4$ $\overset{V}{Sb}(CH_3)_5$,

sind flüchtige Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt in Dampfform übergehen; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein sicheres Mittel, um die Moleculargrössen derselben und die Werthigkeit der Metalle festzustellen.

In hohem Grade bemerkenswerth ist das Verhalten der von den Molecülen durch Austritt einzelner Alkyle sich ableitenden metallorganischen Radicale, wie;

$-\overset{II}{Hg}(CH_3)$ $-\overset{III}{Tl}(CH_3)_2$, $-\overset{IV}{Sn}(CH_3)_3$ $-\overset{IV}{Pb}(CH_3)_3$ $-\overset{V}{Sb}(CH_3)_4$

welche gleich allen anderen *einwerthigen* Radicalen nicht isolirbar sind. Sie gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie:

$Hg(C_2H_5).OH$ $Tl(CH_3)_2.OH$ $Sn(CH_3)_3.OH$,

welche sich ähnlich wie die Aetzalkalien KOH und NaOH verhalten. Scheidet man die einwerthigen Radicale aus ihren Verbindungen ab, so sind einige befähigt sich zu verdoppeln zu Verbindungen, wie:

$\begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ | \\ As(CH_3)_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} Si(CH_3)_3 \\ | \\ Si(CH_3)_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} Sn(CH_3)_3 \\ | \\ Sn(CH_3)_3 \end{matrix}$ $\begin{matrix} Pb(CH_3)_3 \\ | \\ Pb(CH_3)_3 \end{matrix}$.

Die von den Grenzverbindungen durch Austritt von zwei Alkylen sich ableitenden *zweiwerthigen* Radicale, wie:

$=\overset{III}{Bi}(CH_3)$ $=\overset{IV}{Te}(CH_3)_2$ $=\overset{IV}{Sn}(C_2H_5)_2$ $=\overset{V}{Sb}(CH_3)_3$,

gleichen in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den zweiwerthigen Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe. Gleich anderen zweiwerthigen Radicalen können einige derselben im freien Zustande auftreten. Als ungesättigte Molecüle aber sind sie in hohem Grade geneigt, direct zwei einwerthige Atome zu binden. Besonders deutlich zeigt sich der metallische Charakter in der Fähigkeit des Antimontriaethyls $Sb(C_2H_5)_3$ (S. 177), unter Entwicklung von Wasserstoff Salze zu bilden.

Schliesslich können die *dreiwerthigen* Radicale, wie $\equiv As(CH_3)_2$, welche, ähnlich dem Vinyl C_2H_3, auch einwerthig functioniren, dem Aluminium und die sog. Kakodylsäure $As(CH_3)_2O.OH$ (S. 176) dem Aluminiummetahydrat AlO.OH verglichen werden.

Es ergibt sich hieraus, dass die electronegativen Metalle durch schrittweise Bindung von Alkoholradicalen einen immer stärker ausgeprägten alkalisch-basischen Charakter gewinnen — ähnlich wie das auch bei den metalloïden Elementen (dem Schwefel, Phosphor, Arsen u. ä., vgl. S. 151, 173, 177) zur Geltung kommt.

Die ersten metallorganischen Verbindungen sind von Frank-

land dargestellt worden; besonders wichtig sind die Zinkalkyle, als Mittel leicht Alkoholradicale zu übertragen.

Bildungsweisen der Organometalle:

1) Einwirkung von Metallen (Mg, Zn, Hg) auf Jodalkyle.

2) Einwirkung von Metalllegirungen (Pb, Na) auf Jodalkyle (vgl. Bi-, Sb-, Sn-Alkylbildung).

3) Einwirkung von Metallen (K, Na, Be, Al) auf Organometalle (Zinkalkyle, Quecksilberalkyle).

4) Einwirkung von Metallchloriden ($PbCl_2$) auf Organometalle (Zinkalkyle) (vgl. BCl_3, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $GeCl_4$ auf Zinkalkyle).

A. Alkylverbindungen der Alkalimetalle.

Fügt man zu Zinkmethyl oder zu Zinkaethyl (S. 183) Kalium oder Natrium (Methode 3), so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Zink ausgeschieden und aus der erhaltenen Lösung scheiden sich in der Kälte krystallinische Verbindungen ab. Die Lösung enthält viel unverändertes Zinkalkyl, scheint aber auch die Natrium- und Kaliumverbindungen zu enthalten, wenigstens reagirt sie in einigen Fällen anders als die Zinkalkyle. So absorbirt sie Kohlendioxyd unter Bildung von Salzen der Fettsäuren (Wanklyn, A. **111**, 234):

$$C_2H_5Na + CO_2 = \underset{\text{Propionsaures Natrium.}}{C_2H_5.CO_2Na}$$

In freiem Zustande konnten jedoch diese leicht zersetzlichen Verbindungen nicht abgeschieden werden.

B. Alkylverbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe.

Berylliumaethyl $Be(C_2H_5)_2$, nach Methode 3) dargestellt, siedet bei 185—188° und ist selbstentzündlich. **Berylliumpropyl** $Be(C_3H_7)_2$, Sdep. 245°.

Magnesiumaethyl $Mg(C_2H_5)_2$. Erwärmt man Magnesiumfeile mit Aethyljodid bei Abschluss von Luft, so entsteht zuerst *Magnesiumaethyljodid*: $J\text{_}Mg\text{_}C_2H_5$, das sich beim Erhitzen in das selbstentzündliche $Mg(C_2H_5)_2$ und MgJ_2 umsetzt (B. **25**, R. 745; **26**, R. 718). Durch Wasser werden $Be(C_2H_5)_2$ und $Mg(C_2H_5)_2$ wie $Zn(C_2H_5)_2$ (s. d.) zerlegt.

C. Alkylzinkverbindungen.

Das Zinkmethyl und das Zinkaethyl wurden 1849 von Frankland entdeckt (A. **71**, 213; **85**, 329; **99**, 342). Die Zinkalkylverbindungen sind ihrer ausserordentlichen Reactionsfähigkeit wegen die wichtigsten Metallalkylverbindungen.

Bildungsweisen. 1) Bei der Einwirkung von Zink auf Jodalkyle bilden sich zunächst Alkylzinkjodide, die sich beim Erhitzen umsetzen in Zinkalkyl und Jodzink:

$$C_2H_5J + Zn = J\text{_}Zn\text{_}C_2H_5. \qquad 2J\text{_}Zn\text{_}C_2H_5 = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Erleichtert wird die Einwirkung durch vorheriges Anätzen der Zinkspähne, durch Anwendung von Zinknatrium oder Zinkkupfer. Zur Darstellung von Zinkaethyl verfährt man am bequemsten so, dass man Zinkspähne mit Jodaethyl übergiesst und etwas fertiges Zinkaethyl zusetzt.

Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich alsdann die Bildung von $J_Zn_C_2H_5$, das sich in grossen durchsichtigen Krystallen abscheidet und durch Erhitzen im CO_2-Strom Zinkaethyl liefert (A. **152**, 220; B. **26**, R. 88).

2) Die Quecksilberalkyle setzen sich mit Zink unter Abscheidung von Hg zu Zinkalkylen um:

$$Hg(C_2H_5)_2 + Zn = Zn(C_2H_5)_2 + Hg.$$

Eigenschaften. Die Zinkalkyle sind farblose, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die an der Luft stark rauchen und sich leicht entzünden; sie dürfen daher nur in einer Kohlensäureatmosphäre gehandhabt werden. Auf der Haut verursachen sie schmerzhafte Brandwunden.

Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$, spec. Gew. 1,386 bei 10°, siedet bei 46°. **Zinkaethyl** $Zn(C_2H_5)_2$, spec. Gew. 1,182 bei 18°, siedet bei 118°. **Zinkpropyl** $Zn(CH_2CH_2CH_3)_2$, Sdep. 146°. **Zinkisopropyl** $Zn(C_3H_7)_2$, Sdep. 136—137° (B. **26**, R. 380). **Zinkisobutyl** $Zn(C_4H_9)_2$, Sdep. 165—167° (A. **223**, 168). **Zinkisoamyl** $Zn(C_5H_{11})_2$ siedet bei 210° (A. **130**, 122).

Umwandlungen. Die Zinkalkyle sind ausserordentlich reactionsfähig. 1) Durch Wasser werden sie stürmisch zersetzt unter Bildung von Paraffinen und Zinkhydroxyd (s. Methan, Aethan S. 75, 76).

2) Bei langsamer Oxydation an der Luft wird Sauerstoff addirt unter Bildung von hyperoxyd-ähnlichen Verbindungen, wie $(CH_3)_2ZnO_2$, die leicht explodiren und aus Jodkalium Jod ausscheiden (B. **23**, 394).

3) Mit Alkoholen reagiren die Zinkalkyle unter Bildung von Zinkalkoholat und Aethanen:

$$Zn(C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH = Zn\genfrac{}{}{0pt}{}{O.C_2H_5}{C_2H_5} + C_2H_6.$$

4) Durch die freien Halogene werden die Zinkalkyle, wie auch die anderen Metallalkyle, zersetzt:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2Br_2 = 2C_2H_5Br + ZnBr_2.$$

5) Die Zinkalkyle setzen sich leicht um mit den Chloriden der Schwermetalle und der Metalloïde, wobei die Alkylverbindungen der letzteren gebildet werden (S. 182).

6) Schwefeldioxyd wird von den Zinkalkylen absorbirt, unter Bildung von Zinksalzen der Sulfinsäuren (S. 154). 7) Stickoxyd löst sich in Zinkdiaethyl zu einer krystallinischen Verbindung, aus welcher durch Einwirkung von Wasser und CO_2 das Zinksalz der sog. **Dinitraethylsäure** $C_2H_5.N_2O_2H$ erhalten wird.

Besonders wichtig ist die Verwendung der Zinkalkyle: Zinkmethyl und Zinkaethyl zu kernsynthetischen Reactionen:

1) Beim Erhitzen mit Alkyljodiden auf höhere Temperatur entstehen Kohlenwasserstoffe (S. 76).

2) Durch Einwirkung von Zinkalkylen, beziehungsweise Zink und Jodalkylen auf Aldehyde, Säurechloride, Ketone, Ameisensäureester, Essigsäureester und chlorirte Aether entstehen Abkömmlinge von secundären, tertiären und primären Alkoholen, sowie von Ketonen, aus denen man diese Alkohole (S. 115, 116) und Ketone (S. 206) darstellen kann.

Dagegen erleiden Alkyloxyde und Alkylenoxyde durch Zinkalkyle keine Veränderung (B. **17**, 1968).

D. Alkylquecksilberverbindungen.

Die Dialkylverbindungen entstehen 1) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkyljodide unter Zusatz von Essigester. (Frankland, A. **130**, 105, 109). Die Rolle, welche der Essigester bei der Reaction spielt, ist noch nicht aufgeklärt:

$$2C_2H_5J + Hg,Na_2 = (C_2H_5)_2Hg + 2NaJ.$$

2) Durch Einwirkung von Cyankalium auf Alkylquecksilberjodide.
3) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Alkylquecksilberjodide:

$$2C_2H_5HgJ + Zn(C_2H_5)_2 = 2(C_2H_5)_2Hg + ZnJ_2.$$

4) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Quecksilberchlorid:

$$HgCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2Hg + ZnCl_2.$$

Eigenschaften. Die Dialkylverbindungen sind farblose, schwere Flüssigkeiten, von schwachem eigenthümlichem Geruch. Ihre Dämpfe wirken äusserst giftig. Durch Wasser, in dem sie wenig löslich sind, oder Luft erleiden sie keine Veränderung; beim Erhitzen sind sie leicht entzündlich. **Quecksilbermethyl**, *Mercurmethyl* $Hg(CH_3)_2$, spec. Gew. 3,069, Sdep. 95°. **Quecksilberaethyl**, *Mercuraethyl* $Hg(C_2H_5)_2$, spec. Gew. 2,44, Sdep. 159°, zerfällt bei 200° in Hg und Butan $C_2H_5.C_2H_5$.

Die Monalkylverbindungen entstehen: 1) Durch Einwirkung von Quecksilber auf Alkyljodide im Tageslicht: $C_2H_5J + Hg = C_2H_5.Hg.J$.

2) Aus Dialkylquecksilberverbindungen a) durch Einwirkung von Halogenen, b) durch Halogenwasserstoffsäuren, c) durch Quecksilberchlorid.

Quecksilbermethyljodid CH_3HgJ, Schmp. 143°, glänzende in Wasser unlösliche Blättchen. Mit NO_3Ag behandelt, geht es in **Methylquecksilbernitrat** $CH_3Hg.ONO_2$ über. **Quecksilberaethyljodid** C_2H_5HgJ wird durch Sonnenlicht in HgJ und C_4H_{10} gespalten. **Quecksilberallyljodid** C_3H_5HgJ, Schmp. 135°, wird durch HJ in Propylen und HgJ_2 verwandelt.

Die Hydroxylverbindungen entstehen aus den Haloïdverbindungen durch feuchtes Silberoxyd:

$$C_2H_5HgCl + (AgOH) = C_2H_5.Hg.OH + AgCl.$$

Das **Aethylquecksilberhydroxyd** C_2H_5HgOH ist eine dicke, in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet.

E. Alkylverbindungen der Metalle der Aluminiumgruppe.

Die Alkylaluminium-verbindungen schliessen sich denen des Bors (S. 178) an, sie entstehen durch Einwirkung der Quecksilberalkyle auf Aluminiumfeile.

Aluminiumtrimethyl, Sdep. 130°, und **Aluminiumtriaethyl** $Al(C_2H_5)_3$, Sdep. 194°, sind farblose, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die sich mit Wasser stürmisch in CH_4 bezw. C_2H_6 und Aluminiumoxydhydrat zersetzen. Ihre Dampfdichten scheinen mehr für die Formeln $Al(C_2H_5)_3$ als $Al_2(C_2H_5)_6$ zu sprechen (B. **22**, 551; Z. phys. Ch. **3**, 164).

Die Alkylverbindungen des dreiwerthigen Galliums und Indiums sind noch nicht erhalten worden.

Vom Thallium sind nur die Diaethylverbindungen bekannt. **Thalliumdiaethylchlorid** $Tl(C_2H_5)_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Thalliumchlorid. Durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen lassen sich aus ihm Thalliumdiaethyl-Salze darstellen, wie $Tl(C_2H_5)_2O.NO_2$. Durch Umsetzung des Sulfates mit Baryumoxydhydrat erhält man **Thallium-**

diaethylhydroxyd $Tl(C_2H_5)_2OH$, das in Wasser leicht löslich ist, in glänzenden Nadeln krystallisirt und stark alkalisch reagirt.

F. Alkylverbindungen des Bleis.

Die Alkylverbindungen des Bleis schliessen sich an die Zinnalkylverbindungen (S. 179) an, nur existiren keine Alkylderivate, die auf ein Atom Blei zwei Alkylreste enthielten, in denen das Blei, wie in den meisten anorganischen Bleiverbindungen zweiwerthig wäre.

Die Alkylbleiverbindungen entstehen: 1) Durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Chlorblei: $Pb(C_2H_5)_4$; 2) durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Bleinatrium: $Pb_2(C_2H_5)_6$.

Bleitetramethyl $Pb(CH_3)_4$, Sdep. 110°. **Bleitetraethyl** $Pb(C_2H_5)_4$, *Plumbaethyl*, und **Bleitriaethyl**, *Di-plumbhexaethyl* $Pb_2(C_2H_5)_6$ sind ölige, nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeiten.

Bleitriaethyljodid $Pb(C_2H_5)_3J$ entsteht aus Bleitetraethyl und Bleitriaethyl mit Jod; es verwandelt sich mit feuchtem Silberoxyd in eine dicke, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet. Das **Bleitriaethylsulfat** $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$ ist in Wasser schwer löslich.

---

2. Aldehyde und 3. Ketone.

In der Einleitung zu den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Methankohlenwasserstoffe wurden die engen genetischen Beziehungen entwickelt, die zwischen den primären Alkoholen, Aldehyden und Monocarbonsäuren einer- und den secundären Alkoholen und den Ketonen andrerseits bestehen (S. 109).

Die Aldehyde und Ketone enthalten die *Carbonyl* genannte Gruppe CO, welche in den Ketonen mit zwei Alkylen, in den Aldehyden aber mit nur einem Alkyl und mit einem Wasserstoffatom verbunden ist:

$$CO{<}^{CH_3}_{H} \qquad\qquad CO{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

Aldehyd — Dimethylketon.

Es findet hierdurch die Aehnlichkeit und die Verschiedenheit der Aldehyde und Ketone in ihrem Gesammtcharakter einen Ausdruck.

Aldehyde und Ketone lassen sich als Oxyde zweiwerthiger Radicale auffassen oder als Anhydride solcher *zweisäurigen Alkohole* oder *Glycole*, bei denen die beiden Hydroxylgruppen an ein und demselben end- oder mittelständigen Kohlenstoffatom stehen würden. Immer dann, wenn die Bildung derartiger Dihydroxylverbindungen $>C{<}^{O-H}_{O-H}$ zu erwarten wäre, tritt, mit vereinzelten Ausnahmen, unter Anhydridbildung, also Abspaltung von Wasser, doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ein, es entsteht die Carbonylgruppe $>C{=}O$. Dagegen sind Aether

dieser zweisäurigen Alkohole existenzfähig, besonders diejenigen, als deren Anhydrid die Aldehyde zu betrachten sind. Diese Aether und Ester werden im Anschluss an die Aldehyde abgehandelt.

Gemeinsam sind den Aldehyden und Ketonen folgende Hauptbildungsweisen:

1) Oxydation der Alkohole, wobei die primären Alkohole Aldehyde, die secundären aber Ketone bilden (S. 112).

Bei der Oxydation schiebt sich ein Sauerstoffatom zwischen ein Wasserstoffatom und das Kohlenstoffatom, an dem die Hydroxylgruppe steht. Im Moment der Bildung spaltet der erwartete zweisäurige Alkohol Wasser ab, es entsteht sein Anhydrid: ein Aldehyd oder Keton:

$$CH_3.CH_2OH \xrightarrow{O} (CH_3CH{<}^{OH}_{OH}) \longrightarrow CH_3C{\lessgtr}^{O}_{H} + H_2O$$

prim. Alkohol — nicht existenzfähig — Aldehyd

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CHOH \xrightarrow{O} \left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right) \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C{=}O + H_2O$$

sec. Propylalkohol — nicht existenzfähig — Aceton.

Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in Säuren über, sie sind die *Wasserstoffverbindungen der Säureradicale*, während die Ketone nur unter Zersetzung oxydirt werden können.

Andrerseits gehen die Aldehyde durch Addition von Wasserstoff in primäre, die Ketone aber in secundäre Alkohole über:

$$CH_3.CHO + 2H = CH_3.CH_2.OH$$

Aldehyd — Aethylalkohol

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CO + 2H = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH.OH\ .$$

Aceton — Isopropylalkohol.

Man kann die Aldehyde und Ketone in Beziehung auf ihre Additionsfähigkeit von Wasserstoff mit den Verbindungen vergleichen, die doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten und ebenfalls unter Lösung der doppelten Bindung Wasserstoff addiren. Derartige Verbindungen mit doppelt (oder dreifach) unter einander gebundenen Kohlenstoffatomen im Molecül nennt man bekanntlich *„ungesättigte Kohlenstoffverbindungen“* (S. 70) im engeren Sinn. Man kann diesen Begriff erweitern und auch diejenigen Kohlenstoffverbindungen als *„ungesättigte“* auffassen, welche Atome anderer Elemente doppelt oder dreifach mit Kohlenstoff verbunden enthalten. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Aldehyde und die Ketone ungesättigte Verbindungen (S. 28) und in der That beruhen die meisten Reactionen beider Körperklassen auf der Additionsfähigkeit der ungesättigten Carbonylgruppe.

2) Trockene Destillation eines Gemenges der Calcium- oder besser der Baryumsalze zweier einbasischer Fettsäuren. Wenn hierbei die eine Säure Ameisensäure ist, so entstehen Aldehyde; durch den Wasserstoff des Formiates wird die Säure reducirt:

$$\begin{matrix}HCOO\\HCOO\end{matrix}\!\!>\!Ca + \begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}\!\!>\!Ca = \begin{matrix}CH_3COH\\CH_3COH\end{matrix} + 2CO_3Ca$$

Calciumformiat Calciumacetat Acetaldehyd.

In allen anderen Fällen werden Ketone gebildet, und zwar einfache mit zwei gleichen Alkylen oder gemischte mit zwei ungleichen Alkylen:

$$\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}\!\!>\!Ca = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + CO_3Ca$$

Aceton

$$\begin{matrix}C_2H_5COO\\C_2H_5COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + \begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}\!\!>\!Ca = 2\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + 2CO_3Ca$$

Calciumpropionat Aethylmethylketon.

2A. Aldehyde der Grenzreihe, Paraffinaldehyde $C_nH_{2n+1}.CHO$.

Die Aldehyde zeigen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Abstufung wie die Alkohole. Die niederen Glieder sind flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, die höheren sind dagegen fest, in Wasser unlöslich und nicht mehr unzersetzt destillirbar; im Allgemeinen sind sie flüchtiger und in Wasser schwerer löslich als die Alkohole. In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale Körper.

Bildungsweisen: 1) Durch Oxydation der primären Alkohole, wobei die $-CH_2OH$ Gruppe in die $-CHO$ Gruppe übergeht (S. 186).

Diese Oxydation kann durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm, durch Kaliumdichromat oder MnO_2 und verdünnte Schwefelsäure (B. **5**, 699) ausgeführt werden. Ebenso wirkt Chlor zunächst oxydirend auf primäre Alkohole, alsdann werden die Alkylgruppen der entstandenen Aldehyde chlorirt.

2) Durch Erhitzen der Calciumsalze der Fettsäuren mit Calciumformiat, eine Operation, die man bei schwer flüchtigen Aldehyden im luftverdünnten Raum ausführt (S. 55). (B. **18**, 1413.)

3) Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf die Chloride der Säureradicale oder ihre Oxyde (die Säureanhydride):

$$CH_3.COCl + 2H = CH_3.COH + HCl$$

Acetylchlorid Aethylaldehyd.

$$\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!O + 4H = 2CH_3.COH + H_2O$$

Essigsäureanhydrid Aethylaldehyd.

Den Bildungsweisen 2) und 3) entsprechend können die Aldehyde als *Wasserstoffverbindungen* der *Säureradicale* betrachtet werden.

4) Aus den sog. Aldehydchloriden durch Erhitzen mit Wasser oder mit Wasser und Bleioxyd.

5) Aus den aether- und esterartigen Verbindungen, wie Acetal

$CH_3CH(OC_2H_5)_2$ und Aethylidendiacetat $CH_3CH\langle{}^{OCOCH_3}_{OCOCH_3}$ durch Verseifen mittelst Alkalien oder Schwefelsäure.

Nach den Bildungsweisen 4) und 5) sollten zunächst Dihydroxylverbindungen entstehen, *Glycole*, allein dieselben gehen sofort unter Abspaltung von Wasser in Aldehyde über (S. 186):

$$CH_3CH\langle{}^{Cl}_{Cl}; \quad CH_3CH\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} \longrightarrow (CH_3CH\langle{}^{OH}_{OH}) \longrightarrow CH_3CHO.$$

6) Auch aus vielen Additionsproducten lassen sich die Aldehyde wieder gewinnen (S. 190), vor allem aus den Aldehydammoniaken und den Doppelverbindungen mit Alkalidisulfiten.

7) Aus den α-Monoxycarbonsäuren entstehen beim Behandeln mit Schwefelsäure Aldehyde unter Abspaltung von Ameisensäure oder deren Zersetzungsproducten CO und H_2O:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3CH(OH)CO_2H} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3CHO} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{HCOOH}$$

Anhang. Aldehyde entstehen häufig als Spaltungsproducte bei der Oxydation verwickelt zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen, wie der Eiweissstoffe, durch Oxydation mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure oder mittelst Chromsäurelösung.

Nomenclatur und Isomerie. Empirisch unterscheiden sich die Aldehyde von den Alkoholen durch einen Mindergehalt von 2H, daher auch ihr von Liebig gebildeter Name, zusammengezogen aus *Alkohol dehydrogenatus*, z. B. *Aethylaldehyd*, *Propylaldehyd* u. s. w. Ihre nahen Beziehungen zu den Säuren finden auch in den von letzteren abgeleiteten Benennungen Ausdruck, wie *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd* u. s. w.

Nach der „Genfer Nomenclatur“ sind die Namen der Aldehyde aus den Namen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Anhängung der Silbe *„al“* zu bilden, also Aethyl- oder Acetaldehyd = [*Aethanal*] (S. 48).

Da jedem primären Alkohol ein Aldehyd entspricht, so ist die Zahl der isomeren Aldehyde von bestimmtem Kohlenstoffgehalt gleich der Zahl der denkbaren primären Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt (S. 111).

Die Aldehyde sind den Ketonen, den ungesättigten Allylalkoholen, den Anhydriden der Aethylenglycolreihe mit gleicher Kohlenstoffzahl isomer, z. B.:

$$\underset{\text{Propylaldehyd}}{CH_3CH_2CHO} \text{ isomer mit } \underset{\text{Aceton,}}{CH_3CO.CH_3} \quad \underset{\text{Allylalkohol,}}{CH_2{=}CHCH_2OH} \quad \underset{\text{Trimethylenoxyd.}}{CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle O}$$

Umwandlungen der Aldehyde: A. *Reactionen, bei denen der Kohlenstoffkern der Aldehyde derselbe bleibt.*

1) Durch Oxydation gehen die Aldehyde in Monocarbonsäuren von gleich grossem Kohlenstoffgehalt über. Die Aldehyde sind kräftige Reductionsmittel:

$$CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{smallmatrix} + O = CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown O\end{smallmatrix}.$$

Die leichte Oxydirbarkeit der Aldehyde veranlasst einige für die Erkennung und den Nachweis der Aldehyde wichtige Reactionen: Aus schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung scheidet Aldehyd einen Silberspiegel ab. Auch alkalische Kupferlösungen werden reducirt.

Ferner röthen Aldehydlösungen eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung. Aldehyde bewirken in einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure in Natronlauge bei Zusatz von Natriumamalgam eine violettrothe Färbung. (Ueber Ausnahmen einer- und Ausdehnung dieser Reactionen andrerseits vgl. B. **14**, 675, 791, 1848; **15**, 1635, 1828; **16**, 657; **17**, R. 385).

Leitet man durch die heisse Lösung eines Aldehydes (wie Paraldehyd) in alkoholischem Kali Sauerstoff oder Luft, so nimmt man im Dunkeln ein deutliches Leuchten wahr; in gleicher Weise verhalten sich viele Aldehydderivate, wie auch Traubenzucker (B. **10**, 321).

2) Durch Alkalien werden die meisten Aldehyde verharzt; einige werden durch alkoh. Alkalilösungen in Säuren und Alkohole verwandelt (besonders zeigen aromatische Aldehyde diese Reaction):

$$\underset{\text{Amylaldehyd}}{2C_4H_9.COH} + KOH = \underset{\text{Valerians. Salz}}{C_4H_9.CO.OK} + \underset{\text{Amylalkohol.}}{C_4H_9.CH_2.OH}$$

Auf der leichten Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung der Aldehyde beruht eine grosse Anzahl von Additionsreactionen, die theilweise von einer Abspaltung von Wasser unmittelbar gefolgt sind.

3) Durch Addition von nascirendem Wasserstoff gehen die Aldehyde in die *primären Alkohole* über (S. 115), aus denen sie durch Oxydation entstehen:

$$CH_3CHO + 2H = CH_3CH_2OH.$$

4) Verhalten der Aldehyde gegen Wasser und gegen Alkohole. a) Mit Wasser vereinigen sich die Aldehyde für gewöhnlich nicht (vgl. Seite 193 $CH_2(OH)_2$), jedoch vermögen dies die polyhalogensubstituirten Aldehyde, wie *Chloral*, *Bromal*, *Butylchloral* (S. 197), welche mit Wasser leicht spaltbare Hydrate liefern, Vertreter der zweisäurigen Alkohole oder Glycole, deren beide Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen:

$$\underset{\substack{\text{Chloralhydrat}\\ \text{Trichloraethylidenglycol.}}}{CCl_3CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}}, \quad \underset{\text{Bromalhydrat}}{CBr_3CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}}, \quad \underset{\text{Butylchloralhydrat}}{CH_3CHCl.CCl_2CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}}$$

b) Mit Alkoholen vereinigen sich additionell ebenfalls nur die polyhalogensubstituirten Aldehyde, wie Chloral, zu Aldehydalkoholaten:

$$CCl_3CH\begin{smallmatrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OH\end{smallmatrix} \quad \text{Chloralalkoholat.}$$

c) Die gewöhnlichen Aldehyde setzen sich bei 100⁰ mit den Alkoholen leicht um zu den sog. *Acetalen* (S. 198):

$$CH_3.CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Acetal od. Aethyliden-diaethylaether.

5) Verhalten der Aldehyde gegen Schwefelwasserstoff und Mercaptane: a) Mit *Schwefelwasserstoff* und Salzsäure gehen die Aldehyde in *Trithioaldehyde* über.

b) Mit *geschwefelten Alkoholen* oder *Mercaptanen* erfolgt eine Acetalbildung erst unter dem Einfluss von Salzsäure (S. 201).

6) Mit Säureanhydriden vereinigen sich die Aldehyde zu Estern der in freiem Zustand unbeständigen zweisäurigen Alkohole oder Glycole, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann (S. 186):

$$CH_3.CHO + \begin{matrix}C_2H_3O\diagdown\\ C_2H_3O\diagup\end{matrix}O = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown O.C_2H_3O\end{matrix}$$

Aethyliden-diacetat.

7) Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich die Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen:

$$CH_3.CHO + SO_3HNa = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown SO_3Na\end{matrix}$$

welche als Salze von *Oxysulfosäuren* aufzufassen sind. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung werden aus diesen Salzen wieder die Aldehyde abgeschieden. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Reinigung der Aldehyde und zur Trennung von anderen Körpern.

8) Verhalten der Aldehyde gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin ($C_6H_5NH.NH_2$). a) Mit Ammoniak vereinigen sich viele Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen, welche Aldehydammoniake genannt werden. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, nicht aber in Aether, und werden daher aus der ätherischen Lösung der Aldehyde durch NH_3-Gas krystallinisch gefällt. Sie sind ziemlich unbeständig und werden durch verdünnte Säuren wieder in ihre Componenten gespalten. Beim Erhitzen der Aldehydammoniake entstehen Pyridinbasen.

b) Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Aldehyde unter Abspaltung von Wasser zu einem sog. Aldoxim (V. Meyer, B. **15**, 2778). Offenbar entsteht auch hier zunächst ein dem Aldehydammoniak entsprechendes unbeständiges Zwischenproduct (vgl. Chloralhydroxylamin, S. 203):

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \xrightarrow{NH_2OH} \left(CH_3C\begin{matrix}\diagup NHOH\\ -OH\\ \diagdown H\end{matrix}\right) \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{:}NOH.$$

c) Ebenso verhalten sich die Aldehyde gegen *Phenylhydrazin*, es entstehen unter Abspaltung von Wasser: Hydrazone (E. Fischer):

$$CH_3.CHO + H_3N_2.C_6H_5 = CH_3.CH{:}HN_2.C_6H_5 + H_2O,$$

welche zur Charakterisirung und Erkennung der Aldehyde dienen können. Durch Kochen mit Säuren zerfallen Aldoxime und Hydrazone unter Wasseraufnahme in ihre Generatoren. Durch Reduction gehen sie in primäre Amine über (S. 162).

d) Wie Phenylhydrazin verhalten sich auch p-Amido-dimethylanilin (B. **17**, 2939) und andere aromatische Basen (Schiff, B. **25**, 2020) gegen Aldehyde.

9) Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde entstehen Verbindungen, aus denen durch Wasser Oxyalkylphosphinsäuren, wie $CH_3CH(OH)PO(OH)_2$ gebildet worden (B. **18**, R. 111).

10) Mittelst Phosphorpentachlorid und Phosphortrichloriddibromid kann man den Aldehydsauerstoff durch Chlor oder Brom ersetzen und so Dichloride und Dibromide bereiten, welche die beiden Halogenatome an einem endständigen Kohlenstoffatom enthalten (S. 101):

$$CH_3CHO + PCl_5 = CH_3CHCl_2 + POCl_3.$$

11) Durch Chlor und Brom, sowie Jod und Jodsäure, werden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Aldehyde substituirt.

12) Die Anfangsglieder der homologen Reihe der Aldehyde polymerisiren sich leicht. Die Polymerisation der Aldehyde und der Thialdehyde beruht auf einer Verkettung mehrerer Aldehydradicale ($CH_3.CH=$) mittelst der Sauerstoff- oder Schwefelatome (A. **203**, 44), eine Erscheinung, die bei dem Formaldehyd und dem Acetaldehyd eingehend besprochen werden wird (S. 193, 194).

B. *Kernsynthetische Reactionen der Aldehyde.*

1) Aldolcondensation. Zwei (oder mehr) Aldehydmolecüle vermögen sich unter den geeigneten Bedingungen durch Kohlenstoffbindung zu verketten. Es entstehen Aldehydalkohole z. B. aus Acetaldehyd: *Aldol* (Würtz) oder *β-Oxybutyraldehyd* $CH_3CHOH.CH_2CHO$ (s. d.).

In derselben Weise vermögen sich Aldehyd oder Chloral und Aceton (S. 217), Aldehyd und Malonsäureester u. a. m. miteinander zu verbinden, nur gehen fast immer die zunächst entstandenen Oxyverbindungen unter Abspaltung von Wasser in ungesättigte Körper über: Aldol in *Crotonaldehyd* $CH_3CH = CH.CHO$.

Derartige Kernsynthesen bezeichnet man häufig als **Condensationsreactionen.** Als Mittel zur Herbeiführung einer Condensationsreaction dienen Mineralsäuren, Chlorzink, Alkalilaugen, Natriumacetatlösung u. a. m. Wir werden Condensationsreactionen, bei denen ein aliphatischer Aldehyd als einer der Generatoren eine Rolle spielt, noch mehrfach begegnen. Besonders hat man nach einer von Perkin sen. bei den aromatischen Aldehyden entdeckten Reaction Aldehyde und Essigsäure, sowie Monoalkylessigsäuren zu ungesättigten Monocarbonsäuren miteinander zu vereinigen ver-

mocht, s. *Nonylensäure*. In ähnlicher Weise verbinden sich Aldehyde mit Bernsteinsäure zu γ-Lactoncarbonsäuren, den *Paraconsäuren* (s. d.).

2) Aldehyde vermögen sich mit Zinkalkylen unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung zu vereinigen. Durch Einwirkung von Wasser auf das Additionsproduct entsteht ein secundärer Alkohol (S. 116).

3a) Die Aldehyde vereinigen sich mit Cyanwasserstoffsäure zu *Oxycyaniden* oder *Cyanhydrinen*, den *Nitrilen* von *a-Oxysäuren* (s. d.), welche im Anschluss an die *a-Oxysäuren* abgehandelt werden, die man mittelst Salzäure daraus gewinnen kann:

$$CH_3CHO + CNH = CH_3CH{<}^{CN}_{OH} \xrightarrow[2H_2O]{HCl} CH_3CH{<}^{CO_2H}_{OH}$$

Milchsäure.

b) Mit Cyanammonium vereinigen sich die Aldehyde unter Abspaltung von Wasser zu den *Nitrilen von a-Amidosäuren*, wie $CH_3CH{<}^{NH_2}_{CN}$, aus denen man mit Salzsäure die Amidosäuren (s. d.) gewinnt. Dieselben *Amidonitrile* entstehen mit CNH aus den Aldehydammoniaken und mit NH_3 aus den Oxycyaniden. Cyanide von α-Anilido- und α-Phenylhydrazidosäuren entstehen durch Anlagerung von Blausäure an die *aliphatischen Aldehydaniline* und *Aldehydphenylhydrazone* (B. **25**, 2020).

Formaldehyd, *Methylaldehyd* [*Methanal*] $H.C{\lt}^{O}_{H}$, von A. W. Hofmann entdeckt und bis vor kurzem nur in wässeriger Lösung und in Dampfform bekannt, lässt sich, wie Kekulé zeigte, durch starke Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei etwa -21^0 siedet und bei -80^0 das spec. Gew. 0,9172, bei -20^0 das spec. Gew. 0,8153 besitzt. Bei -20^0 verwandelt sich der verflüssigte Formaldehyd langsam, bei gewöhnlicher Temperatur rasch und unter knatterndem Geräusch in *Trioxymethylen* $(CH_2O)_3$ (B. **25**, 2435) — eine schon vor dem einfachen Formaldehyd bekannt gewordene polymere Modification — das beim Erhitzen in Molecüle des einfachen Formaldehydes zerfällt. Der Formaldehyd besitzt einen stechenden, durchdringenden Geruch.

Bildungsweisen: 1) Formaldehyd entsteht, wenn man die Dämpfe von *Methylalkohol* mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale oder ein glühendes Kupferdrahtnetz leitet (J. pr. Ch. **33**, 321; B. **19**, 2133; **20**, 144; A. **243**, 335); auch bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Methylalkohol (B. **26**, 268). 2) In kleiner Menge bei der Destillation von *Calciumformiat*. 3) Beim Erwärmen von *Methylal* $CH_2(OCH_3)_2$ (S. 199) mit Schwefelsäure (B. **19**, 1841).

Technisch wird der Formaldehyd in der Fabrik von Mercklin und Lösekann in Seelze bei Hannover nach einem nicht genauer bekannten Verfahren bereitet und seine Lösung sammt zahlreichen Formaldehyd-

abkömmlingen in den Handel gebracht. Man bestimmt den Gehalt an Formaldehyd durch Umwandlung in *Hexamethylenamin* $(CH_2)_6N_4$ (B. **16**, 1333; **22**, 1565, 1929; **26**, R. 415). Der Formaldehyd vermag sich bei Anwesenheit von Aetzkalk zu α-Acrose oder (d+l) Fructose (s. d.) zu condensiren; mit Acetaldehyd zu *Pentaerythrit* (s. d.) $C(CH_2OH)_4$ (B. **26**, R. 713). In ähnlicher Weise condensirt sich Formaldehyd mit ketonartigen Verbindungen.

Die polymeren Modificationen des Formaldehyds. Die concentrirte wässerige Lösung des Formaldehyds enthält wahrscheinlich, ausser dem flüchtigen CH_2O, noch das Hydrat $CH_2{<}^{OH}_{OH}$, d. h. das *hypoth. Methylenglycol* und nicht flüchtige *Polyhydrate*, wie $(CH_2)_2O(OH)_2$, welche den Polyaethylenglycolen entsprechen (s. d.). Die Moleculargewichtsbestimmung der Lösung nach Raoult (S. 19) ergiebt daher wechselnde Werthe (B. **21**, 3503; **22**, 472). Beim völligen Eindampfen der Lösung (s. o.) condensiren sich die Hydrate zu dem festen Anhydrid $(CH_2O)n$, dem sog. Paraformaldehyd, der in Wasser löslich ist, vielleicht Diformaldehyd $(CH_2O)_2$.

Trioxymethylen $(CH_2O)n$ oder *Metaformaldehyd*, von Butlerow entdeckt, unterscheidet sich von dem sog. Paraformaldehyd, dessen Einheitlichkeit übrigens noch nicht sicher festgestellt ist, durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet eine undeutlich krystallinische Masse und schmilzt bei 171—172°. Es entsteht aus dem einfachen Formaldehyd (s. d.), ferner durch Einwirkung von Ag_2O auf *Methylenjodid*, aus *Methylendiacetat* und H_2O bei 100°, aus *Glycolsäure* beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure.

Beim Erhitzen für sich geht es in einfachen Formaldehyd über, wie die Bestimmung seiner Dampfdichte zeigt. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 130° liefert es eine Lösung von Formaldehyd.

α-Trioxymethylen $(CH_2O)_3$, aus trockenem *Trioxymethylen* mit einer Spur concentrirter SO_4H_2 bei 115°, Schmp. 60—61° (B. **17**, R. 566).

Die polymeren Modificationen des Formaldehydes sind noch nicht mit dem Erfolg untersucht, wie die polymeren Acetaldehyde.

Einige Methylenderivate, die zum Formaldehyd in naher Beziehung stehen, sind schon früher abgehandelt worden: Methylenchlorid, -bromid, -jodid (S. 102). Hier seien noch die Einwirkungsproducte von Chlorwasserstoff auf Formaldehyd erwähnt: **Chlormethylalkohol** $CH_2Cl.(OH)$, Sdep. 160—170° und **Oxychlormethyläther** $CH_2Cl.O.CH_2.OH$ (B. **25**, R. 92).

Aethylaldehyd, Acetaldehyd, *Aethylidenoxyd* [*Aethanal*] $CH_3.CHO$, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen aus: 1) Aethylalkohol, 2) Calciumacetat, 3) Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, 4) Aethylidenchlorid, 5) Acetal und Aethylidendiacetat und 6) aus Milchsäure. Er findet sich im Vorlauf bei der Spiritusrectification und entsteht durch Oxydation von Alkohol beim Filtriren über Holzkohle (S. 125).

Geschichte. Schon Scheele beobachtete Ende des vorigen Jahrhunderts die Bildung des Aldehydes bei der Oxydation des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure. Aber erst Döbereiner isolirte den Aldehyd in Form von Aldehydammoniak, das er Liebig zur Untersuchung übergab, der nunmehr die Zusammensetzung des Aldehyds und

sein Verhältniss zum Alkohol feststellte; er führte den Namen *Al*(kohol)-*dehyd*(rogenatus) in die Wissenschaft ein (A. **14**, 133; **22**, 273; **25**, 17). Der gewöhnliche Aldehyd polymerisirt sich leicht zu flüssigem Paraldehyd, den Fehling, und festem Metaldehyd, den Liebig zuerst beobachtete. Kekulé und Zincke stellten die Bildungsbedingungen der Aldehydmodificationen fest und brachten Klarheit in diese verwickelten Reactionsverhältnisse (A. **162**, 125).

Darstellung. Kaliumbichromat (3 Th.) wird mit Wasser (12 Th.) übergossen und unter Kühlung allmählich ein Gemenge von conc. SO_4H_2 (4 Th.) und 90 pctigem Alkohol (3 Th.) zugesetzt. Der beim Destilliren erhaltene Aldehyd wird aus ätherischer Lösung mit NH_3 als Aldehydammoniak ausgeschieden, aus diesem durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Leiten der Dämpfe über $CaCl_2$ entwässert.

Aethylaldehyd ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 20,8° siedet; spec. Gew. 0,8009 bei 0°. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol. Er wird technisch bereitet, um *Paraldehyd* und *Chinaldin* (s. d.) daraus zu gewinnen.

Polymere Aldehyde. Durch geringe Mengen von Säuren (HCl, SO_2) oder Salzen ($ZnCl_2$, CH_3CO_2Na u. s. w.) verwandelt sich Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in **Paraldehyd** $(C_2H_4O)_3$; besonders schnell erfolgt die Umwandlung, unter Erwärmung und Contraction, wenn man zu Aldehyd einen Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Der Paraldehyd ist eine farblose bei 124° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,9943 bei 20°. Er löst sich in etwa 12 Volum Wasser, und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme, was auf die Bildung eines Hydrates hinweist. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_6H_{12}O_3$. Als Schlafmittel findet der Paraldehyd medicinische Verwendung. Destillirt man den Paraldehyd mit etwas Schwefelsäure, so geht gewöhnlicher Aldehyd über.

Metaldehyd $(C_2H_4O)_3$ bildet sich bei Einwirkung derselben Reagentien auf gew. Aldehyd bei Temperaturen unter 0°. Er ist ein weisser krystallinischer Körper, der in Wasser unlöslich ist, in heissem Alkohol und Aether aber sich leicht löst. Beim Erhitzen sublimirt er bei 112—115°, ohne vorher zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung in gew. Aldehyd; erhitzt man ihn im zugeschmolzenen Rohr, so ist die Umsetzung eine vollständige. Mehrere Tage einer Temperatur von 60—65° ausgesetzt, geht Metaldehyd in Aldehyd und Paraldehyd über (B. **26**, R. 775).

Nach der Dampfdichtebestimmung und der Schmelzpunktserniedrigung ihrer Phenollösung kommt beiden Aldehydmodificationen die Formel $(C_2H_4O)_3$ zu. Chemisches Verhalten, Lichtbrechungsvermögen (S. 58) und specifisches Volum sprechen dafür, dass in ihnen der Sauerstoff einfach an Kohlenstoff gebunden ist, also die drei Sauerstoffatome die drei Aethylidengruppen verketten zu einem sechsgliedrigen Ring: $CH_3CH\langle{}^{O-CH(CH_3)}_{O-CH(CH_3)}\rangle O$ (B. **24**, 650; **25**, 3316; **26**, R. 185). Man kann sie betrachten als cyclische Aether des Aethylidenglycols, dessen Anhydrid der Aethylaldehyd ist. Paraldehyd und Metaldehyd scheinen structuridentisch zu sein. Ueber die Möglichkeit, die Verschiedenheit auf stereochemische Verhältnisse zurückzuführen, vgl. die polymeren *Thialdehyde* (S. 200).

Verhalten von Acetaldehyd (Paraldehyd und Metaldehyd). 1) An der Luft oxydirt sich der Acetaldehyd langsam zu *Essigsäure*. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung scheidet er einen Silberspiegel aus. Paraldehyd und Metaldehyd reduciren Silberlösung nicht. 2) Durch Alkalien geht er in Aldehydharz über. 3) Durch nascirenden Wasserstoff wird er in *Aethylalkohol* übergeführt. 4) Mit Alkohol verbindet sich der Aldehyd zu *Acetal* (S. 199). 5) Mit H_2S verbindet er sich zu *Thialdehyd* (S. 199), mit Mercaptanen zu *Mercaptalen* (S. 201). 6) Mit Essigsäureanhydrid vereinigt er sich zu *Aethylidendiacetat* (S. 199). 7) Beim Schütteln von Aldehyd mit einer sehr concentrirten Lösung von Alkalibisulfit scheiden sich krystallinische Verbindungen aus, wie *oxyaethylidensulfosaures Kalium*: $CH_3CH(OH)SO_3K$, die beim Erwärmen mit Säuren in ihre Componenten zerfallen (S. 201):

$$CH_3CHO + SO_3HK = CH_3CH\begin{matrix}\diagup SO_3K\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

$$CH_3CH\begin{matrix}\diagup SO_3K\\ \diagdown OH\end{matrix} + HCl = CH_3CHO + SO_2 + H_2O + KCl.$$

Paraldehyd und Metaldehyd verbinden sich nicht mit Alkalibisulfiten. 8) Mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt nur der Acetaldehyd, aber nicht der Paraldehyd und Metaldehyd. 9) Durch PCl_5 werden Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd in Aethylidenchlorid (S. 101) umgewandelt.

Ueber die Condensation des Aldehydes zu *Aldol*, *Crotonaldehyd* und anderen Verbindungen s. S. 191.

Mit Blausäure vereinigt sich der Aldehyd (S. 192) zu dem Nitril der Gährungsmilchsäure, deren Synthese auf diesem Weg erreicht wurde.

Die Homologen des Form- und Acetaldehydes werden entweder (S. 186) 1) durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole oder 2) durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren, gemischt mit Calcium- oder Baryumformiat, bereitet.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Propylaldehyd [*Propanal*]	$CH_3CH_2.CHO$	—	49°
n-Butylaldehyd [*Butanal*]	$CH_3[CH_2]_2.CHO$	—	75°
Isobutylaldehyd [*Methylpropanal*] .	$(CH_3)_2CH.CHO$	—	61°
n-Valeraldehyd [*Pentanal*]	$CH_3[CH_2]_3.CHO$	—	103°
Isovaleraldehyd [*2-Methylbutanal*(4)]	. $C_4H_9.CHO$	—	92°
Methylaethyl-acetaldehyd	. $C_4H_9.CHO$	—	91°
Trimethyl-acetaldehyd (B. **24**, R. 898)	$(CH_3)_3C.CHO$	—	74°
n-Capronaldehyd	$CH_3[CH_2]_4.CHO$	—	128°
Methyl-n-propyl-acetaldehyd . . .	. $C_5H_{11}.CHO$	—	116°
Isobutyl-acetaldehyd	. $C_5H_{11}.CHO$	—	121°
Oenanthaldehyd, Oenanthol	$CH_3[CH_2]_5.CHO$	—	155°
Caprinaldehyd $C_{10}H_{20}O$	$CH_3[CH_2]_8.CHO$	—	(106°)
Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$	$CH_3[CH_2]_{10}.CHO$	44,5°	(142°)
Myristinaldehyd $C_{14}H_{28}O$	$CH_3[CH_2]_{12}.CHO$	52,5°	(168°)
Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$	$CH_3[CH_2]_{14}.CHO$	58,5°	(192°)
Stearinaldehyd $C_{18}H_{34}O$	$CH_3[CH_2]_{16}.CHO$	63,5°	(212°)

Die eingeklammerten Siedepunkte sind unter vermindertem Druck bestimmt, und zwar Nr. 12 bei 15 mm, die übrigen bei 22 mm.

Vom Propylaldehyd leitet sich der **Parapropylaldehyd**, Sdep. 169 bis 170°, und der **Metapropylaldehyd**, Schmp. 180° ab, die durch Einwirkung von HCl entstehen.

Am leichtesten ist der **Oenanthaldehyd**, das **Oenanthol** (*οἶνος*, Wein), zugänglich, der neben Undecylensäure bei der Destillation der Ricinusölsäure unter vermindertem Druck erhalten wird:

$$\underset{\text{Ricinusölsäure}}{C_{18}H_{34}O_3} = \underset{\text{Undecylensäure}}{C_{10}H_{19}.CO_2H} + \underset{\text{Oenanthol.}}{CH_3[CH_2]_5CHO}$$

1. Halogensubstituirte Grenzaldehyde.

Der wichtigste halogensubstituirte Aldehyd ist das Chloral, der Trichloracetaldehyd, der deshalb zuerst abgehandelt werden soll.

Trichloracetaldehyd, Chloral $CCl_3.CHO$ wurde 1832 von Liebig bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckt.

Zuerst oxydirt das Chlor den Alkohol zu *Aldehyd*, der Aldehyd verbindet sich mit überschüssigem Alkohol zu *Acetal*, das Acetal geht in *Mono-* und *Dichloracetal* und letzteres wahrscheinlich in *Chloralalkoholat* über (B. **3**, 907; **15**, 599). Das Chloralalkoholat zerfällt mit Schwefelsäure in Alkohol und *Chloral*:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{Cl_2} CH_3CHO + 2HCl$$

$$2CH_3CH_2OH + CH_3CHO \xrightarrow{HCl} \underset{\text{Acetal}}{CH_3CH(OC_2H_5)_2} + H_2O$$

$$CH_3CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{2Cl_2} \underset{\text{Dichloracetal}}{CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2} + 2HCl$$

$$CHCl_2CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Chloralalkoholat}}{CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5)} + C_2H_5Cl$$

$$CCl_3CH(OH)(OC_2H_5) \xrightarrow{SO_4H_2} CCl_3.CHO + C_2H_5OH.$$

Als Nebenproducte hat man *Dichloressigester* und *Aethylenmonochlorhydrin* beobachtet.

Das Chloral ist eine ölige, scharf riechende Flüssigkeit, die bei 97° siedet; spec. Gew. 1,541 bei 0°. Beim Aufbewahren geht es in ein festes Polymeres über.

In noch weit höherem Grad als Acetaldehyd zeigt das Chloral die Fähigkeit, unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung Additionsreactionen einzugehen. Es verbindet sich nicht nur in derselben Weise wie Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid, Alkalibisulfiten, Ammoniak und Blausäure, sondern auch mit Wasser, Alkohol, Hydroxylamin, Formamid (S. 224) additionell, vier Substanzen, mit denen sich Acetaldehyd nicht zu verbinden vermag.

Ferner sind folgende Reactionen des Chlorals hervorzuheben: 1) spaltet es sich mit Alkalien in *Chloroform* und *Alkaliformiat*, 2) condensirt es sich durch rauchende Schwefelsäure zu *Chloralid* (s. d.), dem *Trichlormilchsäure-trichloraethylidenaetherester*, 3) geht es mit Cyankalium in *Dichloressigsäureaethylester* (s. d.) über:

$$1.\ CCl_3CHO + KOH = HCCl_3 + H.CO_2K.$$

$$2.\ 3CCl_3CHO \xrightarrow{(SO_3 + SO_4H_2)} HCCl_3 + \underset{\text{Chloralid.}}{\left.\begin{matrix}COO\\CCl_3CHO\end{matrix}\right\rangle C.CCl_3}$$

Chloralhydrat, *Trichloraethylidenglycol* $CCl_3.CH\langle^{OH}_{OH}$ entsteht aus Chloral und Wasser und wird technisch in beträchtlichen Mengen dargestellt. Es bildet grosse monokline Krystalle, die bei 57° schmelzen und bei 96—98° destilliren; die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissociirt. Es löst sich leicht in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und scharfen kratzenden Geschmack. Bei innerem Gebrauch wirkt es, wie Liebreich 1869 entdeckte (B. 2, 269), schlaferregend. Im Harn tritt es in Form von *Urochloralsäure* (s. d.) auf. Beim Mengen mit conc. Schwefelsäure wird das Hydrat wieder in Wasser und Chloral zersetzt. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und bildet bei der Oxydation mit Salpetersäure: *Trichloressigsäure.*

Im Chloralhydrat begegnen wir dem ersten Körper, bei dem, abweichend von der Regel, zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, ohne dass sofort freiwillige Abspaltung von Wasser stattfindet.

Chloralalkoholat $CCl_3CH\langle^{OC_2H_5}_{OH}$, Schmp. 65°, Sdep. 114—115°.

Chloralaethylacetat $CCl_3CH\langle^{OC_2H_5}_{OCOCH_3}$, Sdep. 198°, aus dem Alkoholat mit Acetylchlorid.

Andere Halogensubstitutionsproducte des Acetaldehydes: **Dichloracetaldehyd,** Sdep. 88—90°, entsteht aus *Dichloracetal* $CHCl_2CH(OC_2H_5)_2$ mit conc. SO_4H_2. **Dichloracetaldehydhydrat** $CHCl_2CH(OH)_2$, Schmp. 57°, Sdep. 120°. **Monochloracetaldehyd,** Sdep. 85°, aus *Monochloracetal* (S. 199) durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure, polymerisirt sich leicht (B. 15, 2245).

Tribromacetaldehyd, Bromal CBr_3CHO, Sdep. 172—173°, ist dem Chloral sehr ähnlich; es zerfällt mit Alkalien in *Bromoform* $CHBr_3$ und Alkaliformiat. **Bromalhydrat, Tribromaethylidenglycol** $CBr_3CH(OH)_2$, Schmp. 53°. **Bromalalkoholat** $CBr_3CH(OH)(O.C_2H_5)$, Schmp. 44°. **Dibromacetaldehyd,** Sdep. 142°, durch Bromiren aus Paraldehyd. **Bromacetaldehyd** siedet zwischen 80 und 105° und wird wie Monochloracetaldehyd aus *Monobromacetal* (S. 199) bereitet.

Monojodacetaldehyd $CH_2J.CHO$, flüssig, zersetzt sich bei 80°, entsteht aus Aldehyd, Jod und Jodsäure (B. 22, R. 561).

Die Beziehungen der drei Chlor- (oder Brom-)acetaldehyde zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor (vgl. S. 191):

$CH_2Cl.CHO$	Chloracetaldehyd	$CH_2(OH).CHO$	Glycolylaldehyd
$CHCl_2.CHO$	Dichloracetaldehyd	$CHO.CHO$	Glyoxal
$CCl_3.CHO$	Trichloracetaldehyd	$CO_2H.CHO$	Glyoxylsäure.

Höhere halogensubstituirte Grenzaldehyde: **β-Chlorpropylaldehyd** $CH_2Cl.CH_2.CHO$, Schmp. 35°, aus *Acrolein* $CH_2{=}CH.CHO$ und HCl. **β-Chlorbutylaldehyd** $CH_3CHCl.CH_2CHO$, Schmp. 96°, aus *Crotonaldehyd* $CH_3CH{=}CH.CHO$ und HCl. **ααβ-Trichlorbutylaldehyd, Butylchloral** $CH_3CHCl.CCl_2CHO$, früher fälschlich als *Crotonchloral* bezeichnet, siedet bei 163—165°. **Butylchloralhydrat** $CH_3CHCl.CCl_2.CH(OH)_2$ schmilzt bei 78°,

entsteht aus α-Chlorcrotonaldehyd und Cl_2; wird durch Alkalien in *Ameisensäure*, KCl und *Dichlorpropylen* $CH_3.CCl:CHCl$ zerlegt, tritt nach dem Genusse im Harn als *Urobutyrchloralsäure* (s. d.) auf und wird durch Salpetersäure in Trichlorbuttersäure umgewandelt.

Die Beziehungen dieser drei gechlorten Aldehyde zu den ungesättigten Aldehyden, aus denen sie sich durch Addition von HCl oder Cl_2 bilden, sowie zu den Säuren, die aus ihnen durch Oxydation hervorgehen, stellt das folgende Schema dar:

$$\underset{\text{Acroleïn}}{CH_2{=}CH.CHO} \xrightarrow{HCl} \underset{\beta\text{-Chlorpropylaldehyd}}{CH_2Cl.CH_2.CHO} \xrightarrow{NO_3H} \underset{\beta\text{-Chlorpropionsäure}}{\overset{\beta}{C}H_2Cl.\overset{\alpha}{C}H_2CO_2H}$$

$$\underset{\text{Crotonaldehyd}}{CH_3CH{=}CH.CHO} \xrightarrow{HCl} \underset{\beta\text{-Chlorbutylaldehyd}}{CH_3CHCl.CH_2CHO} \longrightarrow \underset{\beta\text{-Chlorbuttersäure}}{CH_3CHCl.CH_2CO_2H}$$

$$\underset{\alpha\text{-Chlorcrotonaldehyd}}{CH_3.CH{=}CCl.CHO} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Butylchloral}}{CH_3CHCl.CCl_2.CHO} \longrightarrow \underset{\text{Trichlorbuttersäure.}}{CH_3CHCl.CCl_2CO_2H}$$

2. Aether und Ester des Methylen- und Aethylidenglycols.

In der Einleitung zu den Aldehyden (S. 185) wurde bereits auseinandergesetzt, dass man dieselben als Anhydride nur in Ausnahmefällen (s. Chloralhydrat, S. 197) existenzfähiger *Glycole* auffassen kann, deren beide (OH) Gruppen an demselben endständigen Kohlenstoffatom stehen würden. Beständige Aether und Ester dieser hypothetischen Glycole sind dagegen bekannt.

Von einem zweisäurigen Alkohol leiten sich basische und neutrale Mono- und Dialkyläther ab. Von den Monoäthern kommt nur das Chloralalkoholat, das im Anschluss an das Chloralhydrat erwähnt wurde, in Betracht:

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{CCl_3CH\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Chloralalkoholat}}{CCl_3CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Trichloracetal.}}{CCl_3CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}}$$

Die nicht hoch halogensubstituirten Aldehyde vermögen sich mit einem Molecül Alkohol so wenig wie mit Wasser zu verbinden. Die Dialkyläther bezeichnet man nach ihrem bekanntesten Vertreter als Acetale. Die Acetale sind isomer mit den Aethern der entsprechenden *wahren Glycole*, deren (OH) Gruppen an verschiedenen C-Atomen stehen:

$$\underset{\text{Acetal}}{CH_3CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Glycoldiaethyläther.}}{\begin{matrix}CH_2OC_2H_5\\ |\\ CH_2OC_2H_5\end{matrix}}$$

Acetale bilden sich: 1) Bei der Oxydation von Alkoholen mit MnO_2 und SO_4H_2, indem sich zunächst entstandener Aldehyd mit Alkohol unter Wasserabspaltung vereinigt:

$$3CH_3.CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 2H_2O.$$

2) Durch Erhitzen von Aldehyden mit Alkoholen für sich auf 100°.

3) Durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemisch aus Alkohol und Aldehyd, wobei zunächst ein *Chlorhydrin* (vgl. Aethylenglycol) entsteht:

$$CH_3CHO + C_2H_5OH \xrightarrow{HCl} \underset{\text{Monochloräther.}}{CH_3CH\begin{matrix}\diagup O{-}C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{matrix}} \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} + HCl$$

4) Durch Einwirkung von Alkoholaten auf die entsprechenden Chloride, Bromide, Jodide.

Durch Erhitzen der Acetale mit Alkoholen werden die höheren Alkyle durch die niederen verdrängt (A. **225**, 265). Durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure werden die Acetale in ihre Componenten zerlegt. In Wasser sind sie wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Methylal, Methylen-dimethyläther, Formal $CH_2(OCH_3)_2$, Sdep. 42°, sp. Gew. 0,855, ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen. **Methylen-diaethyläther** $CH_2(OC_2H_5)_2$, Sdep. 89°. Ueber höhere *Methylale* s. B. **20**, R. 553.

Aethyliden-dimethyläther, Dimethylacetal $CH_3CH(OCH_3)_2$, Sdep. 64°. **Acetal**, **Aethyliden-diaethyläther** $CH_3CH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 104°, sp. Gew. 0,8314 bei 20°, findet sich im Vorlauf der Branntweindestillation. Gegen Alkalien ist es ziemlich beständig, durch verdünnte Säuren wird es leicht in Aldehyd und Alkohol zerlegt (B. **16**, 512).

Durch Einwirkung von Chlor auf Acetal entstehen **Monochloracetal** $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 157° (B. **24**, 161), auch aus *Dichloräther* $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ mit Alkohol oder Natriumaethylat (B. **21**, 617); ferner **Dichloracetal** $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 183—184°. Aus Alkohol und Chlor wurde **Trichloracetal** $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 197°, dargestellt. **Monobromacetal** $CH_2BrCH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 170°, entsteht aus Acetal, Brom und CO_3Ca (B. **25**, 2551). Durch Schwefelsäure werden diese gechlorten Acetale in Alkohol und *gechlorte Aldehyde* gespalten (S. 197).

Säureester des Methylen- und Aethylidenglycols bilden sich: 1) Aus Aldehyden und Säureanhydriden. 2) Aus Aldehyden und Säurechloriden. 3) Aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden und Jodiden mit Silbersalzen. Durch Kochen mit Wasser werden diese Ester in Aldehyde und Säuren zerlegt:

1. $CH_3CHO + (CH_3CO)_2O = CH_3CH(OCOCH_3)_2$
2. $CH_3CHO + CH_3COCl = CH_3CH\begin{smallmatrix}\diagup OCO.CH_3\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$
3. $CH_2J_2 + 2CH_3CO_2Ag = CH_2(OCOCH_3)_2 + 2AgJ$.

Methylendiessigester $CH_2(OCO.CH_3)_2$, Sdep. 170°. **Aethylidendiacetat** $CH_3CH(OCOCH_3)_2$, Sdep. 169°. **Aethylidenchlorhydrinacetat, Essigsäure-monochloraethylester** $CH_3CH\begin{smallmatrix}\diagup OCOCH_3\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$, Sdep. 121,5°, kann als Ausgangsmaterial zur Darstellung von *Aetherestern* und *gemischten Estern* dienen. **Aethylidenchlorhydrinpropionat** $CH_3CH\begin{smallmatrix}\diagup O.CO.C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$, Sdep. 134—136°. Aus dem ersteren Chlorhydrin entsteht beim Behandeln mit Silberpropionat dasselbe **Aethylidenacetpropionat** $CH_3CH\begin{smallmatrix}\diagup OCO.CH_3\\ \diagdown OCO.C_2H_5\end{smallmatrix}$, Sdep. 178,6°, wie aus dem letzteren mit Silberacetat. *Diese Thatsachen sprechen für die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten* (Geuther, A. **225**, 267).

3. Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzaldehyde.

Hierher gehören: A) die *Thioaldehyde*, ihre *polymeren Modificationen* und deren *Sulfone*. B) die *Mercaptale* oder *Thioacetale* mit ihren *Sulfonen* und C) die *Oxysulfo-* und *Disulfosäuren* der *Aldehyde*.

A. Thioaldehyde, polymere Thioaldehyde und ihre Sulfone.

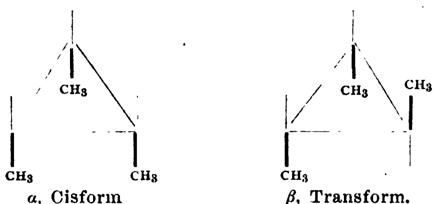
Die einfachen Thioaldehyde sind wenig bekannt, leichter sind die polymeren Thioaldehyde zugänglich. Die polymeren Thioaldehyde sind

sämmtlich als Alkylderivate des polymeren Trithioformaldehydes, des von A. W. Hofmann entdeckten Trithiomethylens aufzufassen. Sie entstehen durch Behandlung der Aldehyde mit H_2S und HCl. H_2S addirt sich an die C=O Gruppe der Aldehyde, es entstehen *Oxysulfhydrüre*, aus denen die Trithioaldehyde hervorgehen:

$$CH_2O \xrightarrow{H_2S} CH_2\begin{matrix}\diagup SH\\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup S_CH_2SH\\ \diagdown S_CH_2OH\end{matrix} \longrightarrow CH_2\begin{matrix}\diagup S_CH_2\diagdown\\ \diagdown S_CH_2\diagup\end{matrix}S.$$

Die Trithioaldehyde sind feste geruchlose Verbindungen, während die einfachen Thioaldehyde und ihre mercaptanartigen Umwandlungsproducte einen lang anhaftenden, widerlichen Geruch besitzen. Durch Oxydation mit MnO_4K gehen die Trithioaldehyde in *Sulfidsulfone* und schliesslich in Trisulfone über. Das Moleculargewicht der Trithioaldehyde ist durch die Bestimmung der Dampfdichte und der Schmelzpunktserniedrigung ihrer Naphtalinlösung festgestellt. Die von Klinger zuerst vorgeschlagene, der Formel des Paraldehyds entsprechende Structur der Trithioaldehyde wurde durch die Oxydation der Trithioaldehyde zu Trisulfonen bewiesen.

Die Isomerieerscheinungen der Trithioaldehyde führen Baumann und Fromm auf räumliche Lagerungsverhältnisse zurück (B. **24**, 1426). Von derselben Erwägung ausgehend, der sich Baeyer für die Erklärung der Isomerie der Hexamethylenderivate (s. *Hexahydrophtalsäuren*) bediente, unterscheiden die Genannten α-, cis- oder maleïnoïde und β-, trans- oder fumaroïde Modificationen. Die räumliche Verschiedenheit zweier Trithioaldehydmodificationen bringen sie nach Camps in folgender Weise zur Anschauung:



α, Cisform β, Transform.

In den Ecken der Dreiecke sind die C-Atome, in der Mitte der Seiten die S-Atome gedacht. Entweder stehen die drei Alkylgruppen auf derselben Seite des sechsgliedrigen Ringsystems: α, Cisform, oder auf verschiedenen Seiten desselben: β, Transform. Der Cisform würde nur ein *Disulfonsulfid*, der Transform dagegen zwei *stereoisomere Disulfonsulfide* entsprechen. (Ueber Klinger's Auffassung dieser Isomerieerscheinungen s. B. **11**, 1027.)

Trithioformaldehyd $[CH_2S]_3$, Schmp. 216°. **Thioacetaldehyd** in reinem Zustand nicht bekannt. α-**Trithioacetaldehyd**, Schmp. 101°, Sdep. 246—247°, geht durch Acetylchlorid über in β-**Trithioacetaldehyd** $[CH_3CHS]_3$, Schmp. 125—126°, Sdep. 245—248° (B. **24**, 1457).

Sulfone der Trithioaldehyde. Die Trisulfone, die durch Oxydation der Trithioaldehyde entstehen, sind sämmtlich als alkylirte Abkömmlinge des Trimethylentrisulfons zu betrachten. Die sechs Methylenwasserstoffatome des Trimethylentrisulfons sind sauer wie die Methylenwasserstoffatome des *Malonsäureesters* (s. d.), man kann sie durch Alkalimetalle ersetzen und gewinnt durch Doppelzersetzung der Alkali-

verbindungen mit Jodalkylen synthetisch hexaalkylirte Trimethylensulfone, die identisch sind mit den Oxydationsproducten der entsprechenden *Trithioketone*. Als primäres Product der Oxydation eines Trithioaldehydes entsteht ein Monosulfon, als secundäres ein Disulfon, welches schliesslich das Trisulfon liefert.

Trimethylentrisulfon $CH_2 \langle {SO_2-CH_2 \atop SO_2-CH_2} \rangle SO_2$ und **Trimethylendisulfonsulfid** $CH_2 \langle {SO_2.CH_2 \atop SO_2.CH_2} \rangle S$ schmelzen noch nicht bei 340°; ebenso verhält sich **Triaethylidentrisulfon** $[CH_3CHSO_2]_3$ (B. **25**, 248). Die beiden isomeren Trithioacetaldehyde liefern das **Triaethylidendisulfonsulfid** $CH_3CH \langle {SO_2CH(CH_3) \atop SO_2CH(CH_3)} \rangle S$, Schmp. 228—231°. „Die Isomerie der Trithioaldehyde verschwindet also in ihren Oxydationsproducten" (B. **26**, 2074).

Thialdin $CH_3CH \langle {S-CH(CH_3) \atop S-CH(CH_3)} \rangle NH$, Schmp. 43°, entsteht aus dem α-Trithioacetaldehyd durch Einwirkung von NH_3 (B. **19**, 1830) und aus Aldehydammoniak durch Einwirkung von H_2S (A. **61**, 2). Durch Oxydation geht es in *Aethylidendisulfosäure* (S. 202) über. **Methylthialdin** $(C_2H_4)_3S_2(NCH_3)$, Schmp. 79° (B. **19**, 2378).

B. Mercaptale oder Thioacetale und ihre Sulfone.

Die den *Acetalen* (S. 198) entsprechenden *Thioacetale* bezeichnet man als *Mercaptale*, sie entstehen: 1) aus Alkylenjodiden und Alkalimercaptiden und 2) aus Aldehyden und Mercaptanen bei der Einwirkung von HCl. Die Mercaptale sind übelriechende Oele, die durch Oxydation mit MnO_4K in Sulfone übergehen:

$$CH_2 \langle {S.C_2H_5 \atop S.C_2H_5} \xrightarrow{4O} CH_2 \langle {SO_2.C_2H_5 \atop SO_2.C_2H_5}.$$

Methylenmercaptal $CH_2(SC_2H_5)_2$, Sdep. gegen 180°. **Aethylidenmercaptal**, *Aethylidendithioaethyl*, *Dithioacetal* $CH_3CH(SC_2H_5)_2$, Sdep. 186°. **Propylidenmercaptal** $CH_3CH_2CH(SC_2H_5)_2$, Sdep. 198°.

In den Sulfonen der Mercaptale ist der Methylenwasserstoff (S. 200) durch Alkalimetall ersetzbar. Aus diesen Alkaliverbindungen gewinnt man mono- und dialkylirte Sulfone. Die dialkylirten Sulfone leiten sich andrerseits von den *Mercaptolen* (S. 214) ab, zu ihnen gehört das *Sulfonal*

Methylendiaethylsulfon $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 104°, leicht löslich in H_2O und Alkohol, entsteht auch aus Orthothioameisensäureaethyläther (S. 230) durch Oxydation. **Aethylidendiaethylsulfon** $CH_3CH(SO_2C_2H_5)_2$, schmilzt bei 75° und siedet gegen 320° unter Zersetzung.

C. Oxysulfosäuren und Disulfosäuren der Aldehyde.

Die Alkalisalze der Oxysulfonsäuren der Aldehyde sind die gut krystallisirenden, leicht zersetzlichen Doppelverbindungen, welche durch Einwirkung von Alkalidisulfiten auf Aldehyde entstehen und mit Säuren leicht in Aldehyd und SO_2 zerfallen. Beständig ist nur die

Methylenhydrinsulfosäure, **Oxymethylsulfosäure** $CH_2(OH)SO_3H$, welche neben **Oxymethylendisulfosäure** $CH(OH)(SO_3H)_2$ und **Methintrisulfosäure** $CH(SO_3H)_3$ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Methylalkohol und Kochen des Productes mit H_2O erhalten wird.

Von den Disulfosäuren der Aldehyde ist die Methionsäure schon

lange bekannt: **Methylendisulfosäure, Methionsäure** $CH_2(SO_3H)_2$ entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *Acetamid* oder auf *Acetonitril*, sie krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln und wird beim Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt. $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen. **Aethylidendisulfosäure** $CH_3CH(SO_3H)_2$ entsteht durch Oxydation von *Thialdin* mit MnO_4K (B. **12**, 682). Der Wasserstoff der Methingruppe kann in dem **Aethylidendisulfonsäureaethylester** $CH_3CH(SO_3C_2H_5)_2$ durch Natrium mittelst Natriumalkoholat und dann durch Alkyle ersetzt werden wie in den Sulfonen (S. 200, 201) und in den *Alkylmalonsäureestern* (s. d.) (B. **21**, 1550).

4. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehyde.

A. **Nitroverbindungen.** Als N-haltige Abkömmlinge der Aldehyde sind einige früher beschriebene Nitroparaffine, wie *Bromnitromethan* und 1,1-*Bromnitroaethan* und *-propan*, sowie 1,1-*Dinitroparaffine* aufzufassen.

B. **Ammoniakderivate der Aldehyde** (S. 190). Während sich Ammoniak mit Acetaldehyd und den Homologen des Acetaldehydes additionell zu sog. Aldehydammoniaken, Amidoalkoholen vereinigt, z. B. $CH_3CH\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, setzt es sich mit Formaldehyd sofort um zu

Hexamethylenamin $(CH_2)_6NH$. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Rhomboëdern und sublimirt im Vacuum unzersetzt. Mit Schwefelsäure destillirt zerfällt es wieder in CH_2O und Ammoniak. Es ist eine einsäurige Base, reagirt aber nicht auf Lakmus (B. **22**, 1929). Verbindet sich mit den Alkyljodiden (B. **19**, 1840). Ueber andere Additionen s. B. **26**, R. 238. Durch salpetrige Säure entstehen eigenthümliche Nitrosamine (B. **21**, 2883). Das Moleculargewicht wurde durch Analyse der Salze, durch annähernde Bestimmung der Dampfdichte und der Gefrierpunktserniedrigung seiner wässerigen Lösung zu ermitteln gesucht (B. **19**, 1842; **21**, 1570). Durch Einwirkung von primären Aminen auf Formaldehyd entstehen:

Methylmethylenamin $CH_2{=}N.CH_3$, Sdep. 166°, sp. Gew. 0,9215 (18,7°).
Aethylmethylenamin $CH_2{=}N.C_2H_5$, „ 207°, „ „ 0,8923 (18,7°).
n-Propylmethylenamin $CH_2{=}N.C_3H_7$, „ 248°, „ „ 0,880 (18,7°).

Mit sec. Aminen liefert Formaldehyd:

Tetramethyl-dimethylenamin $CH_2\begin{smallmatrix}\diagup N(CH_3)_2\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$, Sdep. 85° u. a. m. (B. **26**, R. 934).

Aldehydammoniak $CH_3CH(OH)NH_2$, Schmp. 70—80°, Sdep. 100°, bildet aus einer ätherischen Aldehydlösung durch trockenes Ammoniak abgeschieden glänzende, in Wasser leicht lösliche Rhomboëder, die im Vacuum unzersetzt in Dampf übergehen. Es zerfällt mit Säuren in seine Componenten (S. 190):

$$CH_3CHO \xrightarrow{NH_3} CH_3CH(OH)NH_2 \xrightarrow{SO_4H_2} CH_3CHO + SO_4H.NH_4.$$

Mit Wasser in Berührung geht es in das amorphe **Hydracetamid** $C_6H_{12}N_2$ über. Durch NO_2Na wird aus der schwach angesäuerten Lösung von Aldehydammoniak: **Nitrosoparaldimin** $C_6H_{12}O_2(N.NO)$, aus diesem durch

Reduction Amidoparaldimin $C_6H_{12}O_2(N.NH_2)$, welches mit verdünnter Schwefelsäure *Hydrazin* NH_2NH_2 abspaltet (B. **23**, 740). Mit H_2S liefert es *Thialdin* (S. 201). Mit Blausäure das Nitril der *α-Amidopropionsäure* (s. d.).

Eine bemerkenswerthe Reaction tritt bei der Einwirkung von Aldehydammoniak auf Acetessigester ein, die Bildung von 1,3,5-*Trimethyldihydropyridin-dicarbonsäureester* (s. d.).

Chloralammoniak $CCl_3CH\begin{smallmatrix}NH_2\\OH\end{smallmatrix}$, Schmp. 63°.

Ueber **Chloralimide** $(CCl_3CH{:}NH)_3$, deren Isomerie vielleicht auf denselben Ursachen beruht, wie die der polymeren Thioaldehyde (S. 200) und **Dehydrochloralimide** $C_6H_4Cl_9N_3$ s. B. **25**, R. 794; **24**, R. 628.

C. **Aldoxime** R'.CH=N.OH (V. Meyer, 1863).

Die Aldoxime entstehen, wenn man auf Aldehyde Hydroxylamin [eine wässerige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) versetzt mit der aequivalenten Menge Soda (1/2 Mol.)] in der Kälte wirken lässt. Offenbar bildet sich stets zunächst ein dem Aldehydammoniak entsprechendes unbeständiges Additionsproduct, das aus Chloral sich in der That festhalten lässt, aber leicht in das Oxim übergeht:

$$CH_3C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \xrightarrow{NH_2OH} \left(CH_3C\begin{smallmatrix}\diagup NH(OH)\\ -OH\\ \diagdown H\end{smallmatrix}\right) \xrightarrow{-H_2O} CH_3C\begin{smallmatrix}=NOH\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$$

$$CCl_3C\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \xrightarrow{NH_2OH} CCl_3C\begin{smallmatrix}\diagup NH(OH)\\ -OH\\ \diagdown H\end{smallmatrix} \xrightarrow{-H_2O} CCl_3C\begin{smallmatrix}=NOH\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$$

Die Aldoxime sind farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, die Anfangsglieder der Reihe leicht in Wasser löslich. Beim Erwärmen mit Säuren nehmen die Oxime Wasser auf und gehen in Aldehyde und Hydroxylamin über. Durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden gehen die Aldoxime in *Nitrile* (s. d.) über:

$$\underset{\text{Acetoxim}}{CH_3CH{=}NOH} + (CH_3CO)_2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{CH_3CN} + 2CH_3CO_2H$$

Formoxim, *Formaldoxim* $CH_2{=}N.OH$ entsteht aus seinem Polymeren, dem **Tri(?)formoxim** $CH_2\begin{smallmatrix}\diagup N(OH).CH_2\diagdown\\ \diagdown N(OH).CH_2\diagup\end{smallmatrix}N.OH$, dem unmittelbaren Einwirkungsproduct von NH_2OH auf wässerigen Formaldehyd. Durch allmähliches Erhitzen geht es rasch wieder in Triformoxim zurück. Auch beim Erwärmen mit Wasser entsteht aus Triformoxim eine Lösung, die Formoxim enthält und durch Reduction CH_3NH_2 liefert (B. **24**, 573).

Acetaldoxim CH_3CHNOH, Schmp. 47°, Sdep. 115°, existirt noch in einer zweiten flüssigen Modification, die leicht in die feste übergeht (B. **25**, R. 676; **26**, R. 610).

Chloralhydroxylamin $CCl_3CH(OH)NH(OH)$, Schmp. 98° (B. **25**, 702), geht schon beim Stehen an der Luft über in **Chloraloxim** $CCl_3CH{=}NOH$, Schmp. 39—40°.

Propionaldoxim $C_2H_5.CH{=}NOH$, Sdep. 130—132°. **Isobutyraldoxim** $(CH_3)_2CH.CH{=}NOH$, Sdep. 139°. **Isovaleraldoxim** $(CH_3)_2CH.CH_2CH{=}NOH$, Sdep. 164—165°. **Oenanthaldoxim** $CH_3(CH_2)_5CH{:}NOH$, Schmp. 55,5°, Sdep. 195°. **Myristinaldoxim**, Schmp. 82° (B. **26**, 2858).

D. **Aldehydhydrazone** (E. Fischer, A. **190**, 134; **236**, 137).

Den *Aldoximen* entsprechen die Aldehydhydrazone, die Umsetzungsproducte von Aldehyden und *Hydrazinen* (s. d.), die sich beim Vermischen der Generatoren in ätherischer Lösung bilden. Das durch die Reaction gebildete Wasser wird mit CO_3K_2 entfernt und das Hydrazon durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt:

$$CH_3CHO + H_2N.NHC_6H_5 = CH_3CH{=}N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Aethylaldehydhydrazon, *Aethylidenphenylhydrazin* $CH_3CH{=}NNHC_6H_5$, Sdep. 205°. **Propylaldehydphenylhydrazon** $CH_3CH_2CH{=}N_2HC_6H_5$, Sdep. 205° (180 mm). Diese Hydrazone addiren Blausäure und gehen in die Nitrile von Hydrazidosäuren über (B. **25**, 2020).

Abweichend von den höheren Homologen liefert der Formaldehyd mit Phenylhydrazin das **Methylenphenylhydrazon** $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$, Schmp. 183—184° (B. **18**, 3300).

Formalazin $CH_2{=}N{-}N{=}CH_2$ (?), aus Formaldehyd und Hydrazin entstanden, bildet eine amorphe, weisse, etwas hygroscopische Masse (B. **26**, 2360).

2 B. Olefinaldehyde $C_nH_{2n-1}.CHO$.

Die ungesättigten Aldehyde mit einer doppelten Kohlenstoffbindung stehen in derselben Beziehung zu den Olefinalkoholen (S. 133), wie die Grenzaldehyde zu den Grenzalkoholen. Ihre Aldehydogruppe zeigt die gleiche Reactionsfähigkeit wie die der Grenzaldehyde, ausserdem gibt der ungesättigte Rest C_nH_{2n-1} Veranlassung zu Additionsreactionen, wie sie die Olefine zeigen. Mit den Grenzaldehyden sind einige der Olefinaldehyde verknüpft durch Condensationsreactionen, z. B. Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd, Methylacroleïn u. a.

Acroleïn $CH_2{:}CH.CHO$, Sdep. 52°. Es entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol und bei der Destillation von Glycerin (1 Th.) mit Kaliumbisulfat (2 Th.) (B. **20**, 3388; A. Suppl. **3**, 180) oder von Fetten:

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} = \underset{\text{Acroleïn.}}{C_3H_4O} + 2H_2O$$

Das Acroleïn ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,8410 (20°) und unerträglich stechendem Geruch. Löst sich in 2—3 Th. Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und oxydirt sich an der Luft zu Acrylsäure. Mit primären Alkalisulfiten geht es keine Verbindung ein. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in *Allylalkohol* (S. 133).

Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus Acroleïn das Dichlorpropylen $CH_2{:}CH.CHCl_2$, Sdep. 84°. Mit HCl verbindet es sich zu *β-Chlorpropylaldehyd* (S. 197), mit Brom zu dem Dibromide $CH_2Br.CHBr.CHO$, welches mit Salpetersäure oxydirt *α,β-Dibrompropionsäure* bildet und sich mit Barythydrat in *α-Acrose* oder (d+l) *Fructose* (s. d.) umwandelt (B. **20**, 3388).

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acroleïn in eine amorphe weisse Masse: Disacryl. Erwärmt man die Verbindung von Acroleïn mit HCl (s. o.), mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so entsteht Metacroleïn, Schmp. 45⁰, dessen Dampfdichte, im Vacuum bestimmt, der Formel $(C_3H_4O)_3$ entspricht.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acroleïn entsteht sog. Acroleïnammoniak $2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O$. Eine gelbliche, beim Trocknen sich bräunende Masse, die mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Destilliren gibt es *Picolin* (s. d.) $C_5H_4N.CH_3$.

Crotonaldehyd $CH_3.CH:CH.CHO$, Sdep. 104⁰ (Kekulé, A. **162**, 91), entsteht durch Condensation von *Aethylaldehyd* (S. 191), aus primär gebildetem *Aldol* beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser und Zinkchlorid, oder mit Natriumacetatlösung auf 100⁰ (B. **14**, 514; **25**, R. 732). Aldol spaltet beim Erhitzen und mit verd. HCl Wasser ab, um in Crotonaldehyd überzugehen:

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH(OH).CH_2.CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CH.CHO.$$

Der Crotonaldehyd bildet eine stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,033 (0⁰), die bei 104⁰ siedet. Er oxydirt sich an der Luft zu *Crotonsäure* und reducirt Silberoxyd. Mit HCl verbindet er sich zu *β-Chlorbutylaldehyd* (S. 197); beim Stehen mit Salzsäure verbindet er sich mit Wasser zu *Aldol*. Durch Reduction mit Eisen und Essigsäure entstehen *Crotonalkohol*, *Butylaldehyd* und *Butylalkohol*.

Erhitzt man die alkoholische Lösung von Aethylaldehydammoniak auf 120⁰, so bildet sich **Crotonal-ammoniak** $C_8H_{13}NO$ (**Oxytetraldin**). Eine braune amorphe Masse, welche sich beim Erhitzen in Wasser und in *Collidin* (s. d.) $C_5H_2N(CH_3)_3$ zersetzt.

α-Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH:CCl.CHO$, als Nebenproduct bei der Darstellung des Butylchlorals entstehend und durch Condensation von Aldehyd mit Monochloraldehyd erhalten, riecht stechend, siedet gegen 150⁰ und geht mit Chlor in Butylchloral (S. 197) über.

Tiglinaldehyd, Guajol $CH_3CH{=}C(CH_3).CHO$, Sdep. 116⁰, aus Guajakharz bei der Destillation und durch Condensation von Aethyl- mit Propylaldehyd. **Methyl-aethylacroleïn** $C_2H_5.CH:C(CH_3).CHO$, Sdep. 137⁰, durch Condensation von Propylaldehyd (S. 196).

Citronellal $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH{=}CHCH_2.CH_2CH_2CH(CH_3).CHO$ (?), Sdep. 204 bis 209⁰, sehr verbreitet in den ätherischen Oelen, findet sich z. B. in dem Oel aus *Eucalyptus maculata var. citriodora* (B. **24**, 209; **26**, 2254).

Geranial, Citral $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH.CH_2.CH{=}CH_C(CH_3){=}CH.CHO$, Sdep. 224 bis 228⁰, aus *Geraniol* (S. 136) durch Oxydation dargestellt, oder aus Citronenöl oder Lannonyrusöl mit Natriumbisulfit abgeschieden, geht durch weitere Oxydation in *Geraniumsäure* (S. 285) und durch Condensation mit SO_4HK in *Cymol* (s. d.) oder p-Isopropyltoluol über; eine Umwandlung, der die obige Constitutionsformel Rechnung trägt (B. **24**, 682; **26**, 2708).

3A. Ketone der Grenzreihe, Paraffinketone $C_nH_{2n}O$.

Bereits in der Einleitung zu den Aldehyden und Ketonen (S. 185) ist auf die weitgehende Aehnlichkeit der beiden Körperklassen hingewiesen worden, die in einigen der wichtigsten Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen der Aldehyde und Ketone zum Ausdruck kommt. Auch ist dort (S. 187) schon mitgetheilt, dass man zwei Arten von Ketonen voneinander unterscheidet:

1. einfache Ketone mit zwei gleichen Alkylen,
2. gemischte Ketone mit zwei verschiedenen Alkylen.

Bildungsweisen. 1) Durch Oxydation der secundären Alkohole, wobei die =CH.OH Gruppe in die =CO Gruppe übergeht (S. 186).

2) Eine Art von Ketonen, die sog. Pinakoline, entstehen aus ditertiären Glycolen, den sog. *Pinakonen* (s. d.), durch Entziehung von Wasser mittelst heisser Salzsäure oder heisser verdünnter Schwefelsäure. Das einfachste ditertiäre Glycol ist das *Tetramethylglycol* oder *Pinakon* und man sollte erwarten, dass aus demselben durch Wasserentziehung das *Tetramethylaethylenoxyd* entstehen würde, allein dasselbe lagert sich unter Vollziehung einer merkwürdigen intramolecularen Atomverschiebung in das einfachste Pinakolin, das Tertiärbutylmethylketon um:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C(OH)\\ |\\ (CH_3)_2C(OH)\end{matrix} \longrightarrow \left(\begin{matrix}(CH_3)_2C\\ |\\ (CH_3)_2C\end{matrix}\!\!>O\right) \longrightarrow (CH_3)_3C.CO.CH_3$$

Tetramethylglycol Pinakon — Tertiärbutylmethylketon Pinakolin.

3) Aus den sog. Ketonchloriden durch Erhitzen mit Wasser:

$$(CH_3).CCl_2 \xrightarrow[100^0]{H_2O} (CH_3)_2.CO.$$

Kernsynthetische Bildungsweisen. 4) Durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der Essigsäure und ihrer höheren Homologen. Unterwirft man ein solches Salz für sich der Destillation, so entsteht ein einfaches Keton, unterwirft man ein Gemisch aequimolecularer Mengen der Salze zweier Säuren der Destillation, so entstehen gemischte Ketone (S. 187).

Bei der Darstellung hochmolecularer Ketone destillirt man in einem luftverdünnten Raum. Aus einigen normalen Fettsäuren sind die Ketone mit P_2O_5 dargestellt worden (B. **26**, R. 495).

5) Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride (Freund, 1860).

Dabei tritt zunächst, wie bei den tertiären Alkoholen (S. 115) bereits auseinandergesetzt wurde, eine Addition von einem Molecül Zinkalkyl an ein Molecül Säurechlorid unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung ein (A. **175**, 361; **188**, 104):

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow Cl\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\text{-}Zn\text{-}CH_3\\ -CH_3\\ \searrow Cl\end{matrix}.$$

Zersetzt man dieses Additionsproduct mit einem zweiten Molecül Säurechlorid, so entsteht Chlorzink und ein Keton:

$$CH_3.C\begin{matrix}\nearrow O_Zn_CH_3\\ _CH_3\\ \searrow Cl\end{matrix} + CH_3COCl = 2CH_3.CO.CH_3 + ZnCl_2.$$

In manchen Fällen, z. B. bei der Darstellung des gewöhnlichen **Pinakolins** aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl, ist es zweckmässiger, das Additionsproduct von Zinkmethyl und Säurechlorid unmittelbar mit Wasser zu zersetzen, wobei sich das Zinkoxydhydrat natürlich mit der Salzsäure umsetzt in Chlorzink:

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O_Zn_CH_3\\ _CH_3\\ \searrow Cl\end{matrix} + 2H_2O = CH_3.COCH_3 + Zn(OH)_2 + HCl + CH_4.$$

6) Durch Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Säurechloride. Hierbei entstehen unter Salzsäureabspaltung zunächst Chloride von β-Ketoncarbonsäuren, daraus mit Wasser freie *β-Ketoncarbonsäuren*, die leicht zerfallen in Kohlensäure und Ketone (vgl. Bildungsweise 8):

$$2C_2H_5COCl \xrightarrow{Fe_2Cl_6} C_2H_5.CO.\overset{CH_3}{\dot{C}}H.COCl \xrightarrow{H_2O} C_2H_5CO.\overset{CH_3}{\dot{C}}HCO_2H \xrightarrow{-CO_2} C_2H_5CO.C_2H_5.$$

7) Durch Oxydation von Dialkylessigsäuren und den ihnen entsprechenden α-Oxydialkylessigsäuren; letztere entstehen dabei als Zwischenproducte der Oxydation aus ersteren, z. B.:

$$(CH_3)_2.CH.CO_2H \xrightarrow{O} (CH_3)_2C(OH)CO_2H \xrightarrow{O} (CH_3)_2CO + CO_2 + H_2O.$$

8) Durch Spaltung von β-Ketonmono- und dicarbonsäuren, z. B.:

$$\underset{\text{Acetessigsäure}}{CH_3.CO.CH_2CO_2H} \rightarrow CO_2 + CH_3COCH_3$$

$$\underset{\text{Acetondicarbonsäure}}{CO_2HCH_2COCH_2CO_2H} \rightarrow 2CO_2 + CH_3COCH_3$$

vgl. Acetessigester und Homologe, sowie Acetondicarbonsäure.

Ketone treten bei der trockenen Destillation von Citronensäure, Zucker, Cellulose (Holz) und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen auf.

Nomenclatur und Isomerie. Die Bezeichnung Keton ist von dem einfachsten und zuerst bekannt gewordenen Keton, dem Aceton, abgeleitet. Die Namen der Ketone werden durch Zusammenstellung der Namen der Alkyle mit dem Wort Keton gebildet, also Dimethylketon, Methylaethylketon u. s. w.

Nach A. Baeyer werden die Ketone als Ketosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe betrachtet und die mit zwei Alkoholradicalen verbundene Gruppe CO als Ketogruppe bezeichnet. Da nach diesem Vorschlag ein Kohlenstoffatom in dem Namen Ketopropan doppelt bezeichnet wird, räth Kekulé den zweifach an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff als „Oxo"-Sauerstoff zu bezeichnen. Aceton CH_3COCH_3 wäre dann 2-*Oxopropan*, Propylaldehyd CH_3CH_2CHO 1-*Oxopropan*. Die „Genfer Namen" der Ketone werden durch Anhängung der Endsilbe „on" an den Namen des Kohlenwasserstoffs gebildet: Aceton heisst [*Propanon*], Methylaethylketon heisst [*Butanon*].

Da jedem secundären Alkohol ein Keton entspricht, so ist die Zahl der isomeren Ketone von bestimmtem Kohlenstoffgehalt gleich der Zahl der denkbaren secundären Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt. Die *einfachen Ketone* sind mit den *gemischten Ketonen* von gleich grossem Kohlenstoffgehalt isomer. Die Isomerie der Ketone untereinander beruht also auf der Homologie der mit der CO-Gruppe verbundenen Alkoholradicale. Ueber die Isomerie der Ketone mit anderen Verbindungen s. die Isomerie der Aldehyde S. 188.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Ketone sind neutrale Körper. Die niederen Glieder der Grenzketone bilden flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeiten, die höheren Glieder der Reihe sind feste Körper.

Bei der Aufzählung der Umwandlungen der Ketone wird meist das am besten untersuchte, wichtigste Keton: das Aceton als Beispiel angeführt werden.

1) Wesentlich unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten bei der Oxydation. Die Ketone vermögen alkalische Silberlösung nicht zu reduciren, sie sind keine so leicht oxydirbaren Körper wie die Aldehyde. Wendet man kräftigere Oxydationsmittel an, so erleiden die Ketone fast stets an der CO Gruppe eine Spaltung, es entstehen Carbonsäuren und gegebenenfalls Ketone mit kleinerem Kohlenstoffgehalt:

$$CH_3.CO.CH_3 \longrightarrow CH_3CO_2H \text{ und } HCO_2H \xrightarrow{O} CO_2 + H_2O$$
$$C_2H_5.CO.C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5CO_2H \text{ und } CH_3CO_2H.$$

Bei den gemischten Ketonen bleibt die CO Gruppe, wenn beide Alkoholradicale primär sind, nicht, wie man früher anzunehmen geneigt war, ausschliesslich mit dem kleineren Alkoholradical in Verbindung, sondern die Reaction verläuft in den beiden möglichen Richtungen, z. B.:

$$CH_3CH_2.COCH_2CH_2CH_3 \begin{cases} \nearrow CH_3CO_2H \text{ und } CO_2H.CH_2CH_2CH_3 \\ \searrow CH_3.CH_2CO_2H \end{cases}$$

Ist eines der Alkoholradicale secundär, so wird es als Keton abgespalten, das dann weiter oxydirt wird, während mit einem tertiären Alkoholradical die CO-Gruppe als Carboxyl verbunden bleibt.

Die Hauptrichtung der Oxydation ist weniger abhängig von dem Oxydationsmittel als der Oxydationstemperatur (A. **161**, 285; **186**, 257; B. **15**, 1194; **17**, R. 315; **18**, 2266, R. 178; **25**, R. 121).

Bemerkenswerth ist, dass es mittelst Kaliumpermanganatlösung gelang, das *Pinakolin* (S. 213) in die entsprechende α-Ketoncarbonsäure von gleich grossem Kohlenstoffgehalt: in die *Trimethylbrenztraubensäure* umzuwandeln:

$$\underset{\text{Pinakolin}}{(CH_3)_3C.CO.CH_3} \xrightarrow{3O} \underset{\text{Trimethylbrenztraubensäure.}}{(CH_3)_3C.CO.CO_2H}$$

2) Durch conc. Salpetersäure werden die Ketone ebenfalls gespalten und zum Theil in Dinitroparaffine umgewandelt (S. 158):

$$(C_2H_5)_2CO \xrightarrow{NO_3H} CH_3CH(NO_2)_2$$
$$(CH_3CH_2CH_2)_2CO \longrightarrow CH_3CH_2CH(NO_2)_2.$$

3) Durch Amylnitrit werden die Ketone bei Gegenwart von Natriumaethylat oder Salzsäure in Isonitrosoketone umgewandelt:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{NOOC_5H_{11}} CH_3CO.CH(NOH)$$
$$CH_3CO.CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CO.C(NOH).CH_3.$$

Als *Monoxime* von *α-Ketoaldehyden* oder *α-Diketonen* werden die Isonitrosoketone später im Anschluss an diese beiden Klassen von Verbindungen abgehandelt.

Ebenso wie bei den Aldehyden beruht auch bei den Ketonen eine Anzahl von Additionsreactionen auf der leichten Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung. Diese Reactionen sind auch bei den Ketonen theilweise von einer Wasserabspaltung unmittelbar gefolgt.

4) Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Ketone in *secundäre Alkohole* (S. 115) umgewandelt, aus denen sie durch Oxydation entstehen; daneben entstehen ditertiäre Glycole, sog. *Pinakone* (S. 211):

$$(CH_3)_2CO + 2H = (CH_3)_2CH.OH.$$

5) Mit *Wasser* vereinigen sich die gewöhnlichen Ketone ebenso wenig wie die gewöhnlichen Aldehyde, wohl aber bilden die polyhalogensubstituirten Acetone mit $4H_2O$ und $2H_2O$ Hydrate.

Den *Acetalen* (S. 198) entsprechende Abkömmlinge der Ketone sind nicht bekannt.

6) Dagegen nähern sich die Ketone den Aldehyden in ihrem Verhalten a) gegen Schwefelwasserstoff und b) gegen Mercaptane bei Anwesenheit von Salzsäure: es entstehen polymere Thioketone (S. 214), beziehungsweise den *Mercaptalen* (S. 201) entsprechende Verbindungen, die Mercaptole (S. 214), z. B. $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$.

7) Mit Säureanhydriden vereinigen sich die Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nicht, nur von dem Pinakolin ist neuerdings bekannt geworden, dass es sich mit Essigsäureanhydrid zu einem bei 65° schmelzenden Diacetat verbindet (B. **26**, R. 14).

8) Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten, zu krystallinischen Verbindungen, die wie die entsprechenden Aldehydabkömmlinge als Salze von Oxysulfonsäuren aufzufassen sind:

$$(CH_3)_2CO + SO_3HNa = (CH_3)_2C\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow SO_3Na.\end{matrix}$$

Diese Doppelverbindungen können zur Abscheidung und Reinigung der Ketone dienen, welche letzteren aus ihnen durch verdünnte Schwefelsäure oder Sodalösung wiedergewonnen werden.

9) Verhalten der Ketone gegen Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin. a) Gegen Ammoniak verhält sich Aceton abweichend von den Aldehyden, es treten kernsynthetische Reactionen ein unter Bildung von Diacetonamin und Triacetonamin (S. 215). Dagegen setzen sich die Ketone b) mit Hydroxylamin zu Ketoximen (S. 216) und c) mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen (S. 217) um, ganz genau wie die Aldehyde (S. 204).

10) Phosphortrichlorid setzt sich mit Aceton unter Salzsäureentwicklung um zu einer bei 35—36⁰ schmelzenden und bei 235⁰ siedenden Verbindung $CH_3.CO.\overset{PCl\text{—}O}{CH\text{—}C}(CH_3)_2$ (B. 17, 1273; 18, 898).

11) Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid ersetzen den Sauerstoff der Ketone durch zwei Chlor- beziehungsweise zwei Bromatome.

Diese Reaction dient als Darstellungsmethode für die an einem mittelständigen C-Atom zweifach chlor- oder bromsubstituirten Paraffine. Da sich in den „*Ketonchloriden*" das Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzen lässt, so vermitteln sie die Umwandlung der Ketone in entsprechende Paraffine (S. 77).

12) Durch Chlor und Brom werden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Ketone substituirt.

13) Während sich die Anfangsglieder der Aldehyde leicht polymerisiren, kennt man keine polymeren Modificationen eines Ketons.

Kernsynthetische Reactionen der Ketone.

Schon bei der Besprechung der Einwirkung von Ammoniak und von Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Aceton (vgl. 9 und 10) haben wir kernsynthetische Reactionen, deren das Aceton fähig ist, kennen gelernt. Wichtiger sind die folgenden:

1) Wie sich zwei Aldehydmolecüle zu *Aldol* zu *condensiren* vermögen, so verbinden sich Aldehyd oder Chloral mit Aceton zu Hydracetylaceton und Trichlorhydracetylaceton (s. d.):

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + CH_3CO.CH_3 = CH_3CH\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow CH_2.CO.CH_3.\end{matrix}$$

Auch mit anderen Aldehyden lässt sich Aceton condensiren, ohne dass es gelingt, die zunächst sich bildenden Ketonalkohole festzuhalten. Es spaltet sich sofort Wasser ab und es entstehen ungesättigte Verbindungen, entsprechend der Condensation von zwei Molecülen Aldehyd zu *Crotonaldehyd.* So vereinigen sich zwei Molecüle Aceton bei Gegenwart wasserentziehender Mittel unmittelbar unter Wasserabspaltung zu Mesityloxyd (S. 217), das sich mit einem dritten Molecül Aceton zu Phoron (S. 217) condensirt. Die zunächst entstehenden Ketonalkohole waren nicht fassbar:

$$(CH_3)_2CO + CH_3.CO.CH_3 = \underset{\text{Mesityloxyd}}{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CO.CH_3} + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CO.CH_3 + CO(CH_3)_2 = \underset{\text{Phoron.}}{\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CO.CH{=}C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}} + H_2O$$

2) Mit concentrirter Schwefelsäure gehen Aceton und einige andere Ketone von geeigneter Constitution in symmetrische trialkylirte Benzolkohlenwasserstoffe über, wahrscheinlich unter Zwischenbildung alkylirter Acetylene (S. 93). Aceton liefert Mesitylen:

$$3\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{CO}} \xrightarrow{SO_4H_2} \left(3\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH}{C}}\right) \longrightarrow CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH{=}C\diagdown^{CH_3} \\ \quad CH \\ \diagdown CH{-}C\diagup_{CH_3}\end{matrix}$$

Aceton — Allylen — Mesitylen.

3) Wie die Aldehyde, so verbinden sich die Ketone mit Cyanwasserstoff zu *Oxycyaniden* oder *Cyanhydrinen*, den Nitrilen von α-Oxysäuren, welche im Anschluss an die *α-Oxysäuren* abgehandelt werden, die man mittelst Salzsäure daraus gewinnen kann:

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{CNH} (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown OH\end{matrix} \xrightarrow[2H_2O]{HCl} (CH_3)_2.C\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

α-Oxyisobuttersäure.

4) Auch Chloroform vermag sich an Aceton bei Gegenwart von Aetznatron zu addiren und das sog. Acetonchloroform zu liefern, das als Abkömmling der aus ihm darstellbaren α-Oxyisobuttersäure bei dieser abgehandelt wird:

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{HCCl_3} (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup CCl_3 \\ \diagdown OH\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

Acetonchloroform — α-Oxyisobuttersäure.

5) Durch nascirenden Wasserstoff ergeben die Ketone neben den secundären Alkoholen (S. 209) die Pinakone, also ditertiäre Glycole:

$$2(CH_3)_2CO + 2H = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH) \\ | \\ (CH_3)_2.C(OH)\end{matrix}$$

Pinakon
Tetramethylglycol.

Aceton, *Dimethylketon* [*Propanon*] CH_3COCH_3, Sdep. 56,5°, ist isomer mit *Propylaldehyd*, *Propylenoxyd*, *Trimethylenoxyd* und *Allylalkohol*. Es findet sich in geringen Mengen im Blut und im normalen Harn; in grösserer Menge im Harn der Diabetiker (*Acetonurie*), in dem es durch Spaltung primär gebildeter Acetessigsäure zu entstehen scheint. Ferner tritt es bei der trockenen Destillation von *Weinsäure*, *Citronensäure* (s. d.), *Zucker*, *Cellulose* (*Holz*) auf; es findet sich daher im rohen *Holzgeist* (S. 119). Man gewinnt es technisch durch Destillation von Calciumacetat oder aus rohem Holzgeist.

Es entsteht ferner: Durch Oxydation von Isopropylalkohol, Isobuttersäure, α-Oxyisobuttersäure. Durch Erhitzen von Chloracetol und Bromacetol $CH_3CBr_2.CH_3$ mit Wasser auf 160—180°, sowie von β-Chlor- und β-Brompropylen $CH_3CBr{=}CH_2$ mit Wasser auf 200°. In letzterem Fall geht der wohl zunächst gebildete Alkohol: $CH_3.C(OH){=}CH_2$ unter intramolecularer Atomverschiebung in Aceton über (S. 45). In ähnlicher Weise entsteht Aceton auch aus Allylen $CH_3.C{\equiv}CH$ durch Einwirkung von Schwefelsäure oder $HgBr_2$ bei Gegenwart von Wasser (S. 192). Ferner bildet es sich bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid, vgl. die allgemeinen Bildungsmethoden der Ketone S. 206.

Das Aceton ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,7920 (20⁰). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; aus der wässerigen Lösung kann es durch Calciumchlorid oder Pottasche wieder abgeschieden werden. Es ist für viele Kohlenstoffverbindungen ein vortreffliches Lösungsmittel. Die wichtigsten Reactionen des Acetons sind bereits bei den Umwandlungen der Ketone S. 208 erörtert, also sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, gegen Oxydationsmittel, Amylnitrit, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und Salzsäure, Alkalibisulfit, Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Phosphorpentachlorid, Halogene, Condensationsmittel, Blausäure, Chloroform und Alkalilauge. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton s. β-Allylalkohol S. 135.

Das Aceton wird zur Herstellung von *Sulfonal* (S. 214), *Chloroform* (S. 230) und *Jodoform* (S. 231) verwendet. Die Jodoformbildung dient auch zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Aceton (B. **13**, 1002; **14**, 1948; **17**, R. 503). Ueber andere Reactionen zum Nachweis von Aceton s. B. **17**, R. 503; **18**, R. 195; A. **223**, 143.

Die Homologen des Acetons. a. *Einfache Ketone*, meist durch Destillation der Ca- oder Ba-salze der entsprechenden Fettsäuren bereitet.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Diaethylketon, *Propion* [s-*Pentanon*]	$CO(C_2H_5)_2$	—	103⁰
Di-n-Propylketon, *Butyron*	$CO(C_3H_7)_2$	—	144⁰
Di-isopropylketon, *Tetramethylaceton*	$CO[CH(CH_3)_2]_2$	—	124⁰
n-Capron	$CO(C_5H_{11})_2$	14,6⁰	226⁰
Tetraaethylaceton	$CO[CH(C_2H_5)_2]_2$	—	203⁰
Oenanthon	$CO(C_6H_{13})_2$	30⁰	263⁰
Caprylon	$CO(C_7H_{15})_2$	40⁰	—
Caprinon	$CO(C_8H_{17})_2$	48⁰	—
Lauron	$CO(C_{11}H_{23})_2$	69⁰	—
Myriston	$CO(C_{13}H_{27})_2$	76⁰	—
Palmiton	$CO(C_{15}H_{31})_2$	83⁰	—
Stearon	$CO(C_{17}H_{35})_2$	88⁰	—

Das Diaethylketon entsteht auch aus Kohlenoxyd und Kaliumaethyl (S. 182). Tetramethyl- und Tetraaethylaceton sind als Spaltungsproducte des *Pentamethyl-* beziehungsweise *Pentaaethylphloroglucins* (s. d.) erhalten worden, bei der Oxydation dieser Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft (B. **25**, R. 504).

b. *Gemischte Ketone.* Die meisten dieser Ketone stellt man am zweckmässigsten durch Destillation der Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren mit Baryumacetat dar (S. 186, 206).

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Methylaethylketon [*Butanon*] . . .	$CH_3.CO.C_2H_5$	—	81°
Methylpropylketon [*2-Pentanon*] . .	$CH_3.CO.C_3H_7$	—	102°
Methylisopropylketon [*Methylbutanon*]	$CH_3.CO.CH(CH_3)_2$	—	96°
Pinakolin, *Methyltertiärbutylketon*	$CH_3.CO.C(CH_3)_3$	—	106°
Methyloenanthon, *Methylhexylketon*	$CH_3.CO.C_6H_{13}$	—	171°
Methylnonylketon	$CH_3.CO.C_9H_{19}$	+15°	225°
Methyldecylketon	$CH_3.CO.C_{10}H_{21}$	21°	247°
Methylundecylketon aus Laurinsäure .	$CH_3.CO.C_{11}H_{23}$	28°	263°
Methyldodecylketon	$CH_3.CO.C_{12}H_{25}$	34°	(207°)
Methyltridecylketon aus Myristinsäure	$CH_3.CO.C_{13}H_{27}$	39°	(224°)
Methyltetradecylketon	$CH_3.CO.C_{14}H_{29}$	43°	(231°)
Methylpentadecylketon aus Palmitinsre.	$CH_3.CO.C_{15}H_{31}$	48°	(244°)
Methylhexadecylketon aus Margarinsre.	$CH_3.CO.C_{16}H_{33}$	52°	(252°)
Methylheptadecylketon aus Stearinsre.	$CH_3.CO.C_{17}H_{35}$	55°	(265°)

Die eingeklammerten Siedepunkte sind unter 100 mm Druck bestimmt.

Das **Pinakolin** entsteht aus dem Pinakon genannten Hexylenglycol, dem Tetramethylglycol $(CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3)_2$, durch Wasserentziehung, ferner aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl (S. 206). Durch Oxydation mit Chromsäure zerfällt es in Trimethylessigsäure und Ameisensäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Trimethylbrenztraubensäure über (s. d.). Durch Reduction liefert es Pinakolylalkohol (S. 132). Aus *homologen Pinakonen* sind homologe Pinakoline erhalten worden, so aus *Methylaethylpinakon* $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}C(OH).C(OH){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}$ das **Aethyl-tertiäramylketon** $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{C_2H_5}{>}C.CO.C_2H_5$, Sdep. 150°.

Das **Methylnonylketon** bildet den Hauptbestandtheil des Rautenöls aus *Ruta graveolens*, dem es durch Schütteln mit einer conc. Natriumbisulfitlösung entzogen werden kann.

Halogensubstitutionsproducte der Ketone, bes. des Acetons.

Monochloraceton $CH_3.COCH_2Cl$, Sdep. 119°, entsteht durch Einleiten von Chlor in kaltes Aceton (B. **20**, R. 48; **25**, 2629), am besten bei Gegenwart von Marmor (B. **26**, 597); seine Dämpfe greifen die Augen heftig an. **α-Dichloraceton** $CH_3COCHCl_2$, Sdep. 120°, durch Chloriren von Aceton und aus Dichloracetessigsäure (B. **15**, 1165). **β-Dichloraceton** $ClCH_2.CO.CH_2Cl$, Schmp. 45°, Sdep. 172—174°, aus *α-Dichlorhydrin* $ClCH_2.CH(OH)CH_2Cl$ (s. d.) durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure. Höhere Chloracetone s. B. **20**, R. 48. Hervorgehoben sei noch das **symmetrische Tetrachloraceton** $Cl_2CH.COCHCl_2 + 2H_2O$, Schmp. 48—49°, entsteht durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Chloranilsäure (B. **21**, 318) und Triamidophenol (B. **22**, R. 666) oder von Chlor auf Phloroglucin (B. **22**, 1478).

Perbromaceton $CBr_3.CO.CBr_3$, Schmp. 110—111°, aus Triamidophenol (B. **10**, 1147) und aus Bromanilsäure (B. **20**, 2040; **21**, 2441), Brom und Wasser.

Jodaceton $CH_3CO.CH_2J$, stechend riechendes Oel, entsteht aus Aceton mit Jod und Jodsäure (B. **18**, R. 330). **β-Dijodaceton** $CH_2J.CO.CH_2J$, aus Aceton und Chlorjod.

β-Chlorisobutylmethylketon $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CO.CH_3$ und **Di-β-chlorisobutylketon** $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO.CH_2CCl(CH_3)_2$ sind die leicht zerzetzlichen Additionsproducte von *Mesityloxyd* beziehungsweise *Phoron* und Salzsäure. **ω-Brombutylmethylketon** s. *Acetobutylalkohol.*

γ-Dibromketone entstehen aus *Oxetonen* (s. d.) durch Addition von 2HBr, z. B. **γ-Dibrombutylketon** $(CH_3CHBr.CH_2CH_2)_2CO$, aus Dimethyloxeton und 2HBr oder aus Diallylaceton (S. 218) durch Addition von 2HBr.

Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzketone.

A. **Thioketone und ihre Sulfone.** Bei der Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf ein kaltes Gemisch von Aceton und conc. Salzsäure entsteht zunächst eine flüchtige Verbindung von höchst widerlichem, sich unglaublich rasch verbreitendem Geruch, wahrscheinlich das einfache Thioaceton, das nicht näher untersucht ist. Als Endergebniss der Reaction wird das

Trithioaceton $(CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup S - C(CH_3)_2 \\ S \\ \diagdown S - C(CH_3)_2\end{matrix}$, Schmp. 24°, Sdep. 130° (13 mm), erhalten. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in das **Trisulfonaceton** $[(CH_3)_2CSO_2]_3$, Schmp. 302°, über, durch Destillation unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich in

Dithioaceton $(CH_3)_2C\langle{}^{S}_{S}\rangle C(CH_3)_2$, Sdep. 183—185°, welches auch durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entsteht und durch Oxydation in **Disulfonaceton** $[(CH_3)_2CSO_2]_2$, Schmp. 220—225°, übergeht.

B. **Mercaptole und ihre Sulfone.** Während den *Acetalen* entsprechende Ketonabkömmlinge nicht bekannt geworden sind, lassen sich die den *Mercaptalen* entsprechenden Ketonabkömmlinge, die sog. Mercaptole, auf dieselbe Weise, am besten nämlich durch Einwirkung von Salzsäure auf Ketone und Mercaptane, darstellen:

$$(CH_3)_2CO + 2C_2H_5SH \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Sie sind wie die Mercaptale unangenehm riechende Flüssigkeiten.

Acetonaethylmercaptol, *Dithioaethyldimethylmethan* $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$, Sdep. 190—191°, wird aus Mercaptan oder, um den unerträglichen Geruch des Mercaptans zu vermeiden, aus aethylthioschwefelsaurem Natrium (S. 153) und Salzsäure dargestellt. Es verbindet sich mit Jodmethyl (B. **19**, 1787; **22**, 2592). Aus einer Reihe einfacher und gemischter Ketone sind auf diese Weise die entsprechenden Mercaptole bereitet und meist durch Oxydation in die entsprechenden Sulfone verwandelt worden, von denen einige medicinische Verwendung gefunden haben.

Sulfonal, *Acetondiaethylsulfon* $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 126°, wurde von Baumann entdeckt und von Kast 1888 als wirksames Schlafmittel in den Arzneischatz eingeführt. Es entsteht aus dem Acetonmercaptol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat:

$$(CH_3)_2.C(SC_2H_5)_2 \xrightarrow{4O} (CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$$

und aus dem *Aethylidendiaethylsulfon* (S. 201) durch Behandlung mit Natronlauge und Methyljodid (A. **253**, 147):

$$CH_3CH(SO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOH} CH_3.CNa(SO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{JCH_3} (CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2.$$

Trional, *Methylaethylketon-diaethylsulfon, Diaethylsulfonmethylaethylmethan* $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C(SO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 75°; **Tetronal,** *Propiondiaethylsulfon* $(C_2H_5)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 85°; **Propiondimethylsulfon** $(C_2H_5)_2C(SO_2CH_3)_2$, Schmp. 132—133°, und andere „*Sulfonale*" werden entsprechend wie das Sulfonal bereitet und wirken ähnlich, während **Acetondimethylsulfon** $(CH_3)_2C(SO_2CH_3)_2$, welches keine Aethylgruppe enthält, nicht mehr wie Sulfonal wirkt.

C. **Oxysulfonsäuren der Ketone.** Die Alkalisalze der Oxysulfonsäuren der Ketone liegen in den additionellen Verbindungen der Ketone mit Alkalibisulfiten vor, vgl. z. B. acetonoxysulfonsaures Natrium $(CH_3)_2C<^{SO_3Na}_{OH}$ S. 209.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketone.

A. **Nitroverbindungen:** Pseudonitrole (S. 158) und Mesodinitroparaffine (S. 159) sind früher im Anschluss an die Mononitroparaffine abgehandelt worden.

B. **Ammoniak und Aceton** (Heintz, A. **174**, 133; **198**, 42): Bei der Einwirkung von NH_3 auf Aceton entstehen zwei Basen: Diacetonamin und Triacetonamin. Man kann annehmen, dass durch das Ammoniak das Aceton condensirt wird, wie dies die Alkalien und Erdalkalien vermögen, und sich intermediär entstandenes Acetonammoniak mit Aceton oder Ammoniak mit *Mesityloxyd* zu Diacetonamin verbinden, das durch weitere Behandlung mit Aceton in Triacetonamin, mit Aldehyden in Vinyldiacetonamin (B. **17**, 1788), mit Cyanessigester in ein δ-Lactam (B. **26**, R. 450) übergeht:

$$\underset{\text{Mesityloxyd}}{\frac{CH_3}{CH_3}>C{=}CH.CO.CH_3} + NH_3 = \underset{\text{Diacetonamin.}}{\frac{CH_3}{CH_3}>\underset{NH_2}{C}{-}CH_2COCH_3}$$

$$\underset{\text{Diacetonamin}}{\frac{CH_3}{CH_3}>\underset{NH_2}{C}{-}CH_2.CO.CH_3} + CO<^{CH_3}_{CH_3} = \underset{\text{Triacetonamin.}}{\frac{CH_3}{CH_3}>C{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}C<^{CH_3}_{CH_3}\ (C \cdots NH \cdots C)} + H_2O$$

$$\frac{CH_3}{CH_3}>\underset{NH_2}{C}{-}CH_2.CO.CH_3 + CHO.CH_3 = \underset{\text{Vinyldiacetonamin.}}{\frac{CH_3}{CH_3}>C{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CHCH_3\ (C \cdots NH \cdots CH)} + H_2O$$

Das **Diacetonamin** bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die beim Destilliren in Mesityloxyd und NH_3 gespalten wird; umgekehrt verbinden sich Mesityloxyd und NH_3 wieder zu Diacetonamin (B. 7, 1387). Es reagirt stark alkalisch und stellt eine Amidbase dar, die mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze liefert. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das HCl-Salz entsteht Diacetonalkohol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO.CH_3$ (s. d.), welcher durch Abspaltung von Wasser in Mesityloxyd übergeht. Harnstoffderivate des Diacetonamins s. B. **27**, 377.

Durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung entstehen aus Diacetonamin Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$ (Propalanin) und Amidoisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO_2H$.

Das **Triacetonamin** krystallisirt wasserfrei in Nadeln, die bei 39,6 ^{0} schmelzen; mit 1 Mol. Wasser bildet es grosse quadratische Tafeln, die bei 58 ^{0} schmelzen. Es ist eine Imidbase (S. 160), die schwach alkalisch reagirt; bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht die Nitrosoaminverbindung $C_9H_{16}ON.NO$, die bei 73 ^{0} schmilzt und mit Natronlauge gekocht Phoron liefert. Durch Salzsäure wird aus der Nitrosoverbindung wieder Triacetonamin regenerirt.

Aus dem Triacetonamin entsteht durch Aufnahme von 2H, indem die CO Gruppe in CH.OH verwandelt wird, ein Alkamin $C_9H_{19}NO$, das als Tetramethyl-ketopiperidin aufzufassen ist. Letzteres bildet durch Entziehung von Wasser die Base $C_9H_{17}N$, Triacetonin, welche dem Tropidin $C_8H_{13}N$ nahe steht (B. **16**, 2236; **17**, 1788).

C. **Ketoxime** (V. Meyer).

Die Ketoxime bilden sich im allgemeinen etwas schwieriger als die Aldoxime. Es ist meist vortheilhaft, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung zur Anwendung zu bringen (B. **22**, 605; A. **241**, 187). In ihren Eigenschaften sind sie den Aldoximen sehr ähnlich. Sie werden wie diese durch Säuren in ihre Generatoren gespalten und durch Natriumamalgam und Essigsäure in *primäre Amine* (S. 162) übergeführt. Von den Aldoximen unterscheiden sie sich charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Säurechloride oder Essigsäureanhydrid, indem sie theils Säureester geben, theils durch diese Reagentien und durch HCl in Eisessig, in Säureamide umgewandelt werden (sog. Beckmann'sche Umlagerung, B. **20**, 506, 2580; vgl. auch B. **24**, 4018):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CH_2CH_2 \end{matrix} \!\!> C{=}NOH \longrightarrow CH_3CO.NHCH_2CH_2CH_3$$

Methylpropylketoxim — Acetpropylamid.

Durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Ketoxime entstehen *Pseudonitrole* (S. 158).

Acetoxim $(CH_3)_2C{:}NOH$, Schmp. 59-60 ^{0}, Sdep. 135 ^{0}, riecht nach Chloral und ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper (B. **20**, 1505).

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim entsteht der Unterchlorigsäure-ester $(CH_3)_2C{:}N.OCl$, eine angenehm riechende Flüssigkeit, die gegen 134 ^{0} siedet, rasch erhitzt aber explodirt (B. **20**, 1505).

Sein Hydroxylwasserstoff kann bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden durch Säureradicale ersetzt werden (B. **24**, 3537). Mittelst Natriumalkoholat entsteht die Na-Verbindung, welche mit Alkylhaloïden Alkyläther $(CH_3)_2C{:}N.OR$ bildet; letztere zerfallen beim Kochen mit Säuren in Aceton und alkylirte Hydroxylamine $NH_2.OR$ (B. **16**, 170). Die höheren Acetoxime zeigen ein ganz analoges Verhalten.

Methylaethylketoxim, Sdep. 152—153 ^{0}. **Methyl-n-propylketoxim**, angenehm riechendes Oel. **Methyl-isopropylketoxim**, Sdep. 157—158 ^{0}. **Methylnormalbutylketoxim**, Sdep. 185 ^{0}. **Methyltertiärbutylketoxim**, Schmp. 74—75 ^{0}. **n-Butyronoxim**, Sdep. 190—195 ^{0}. **Isobutyronoxim**, Schmp. 6—8 ^{0}, Sdep. 181—185 ^{0}. **Methylnonylketoxim**, Schmp. 42 ^{0}. **Caprylonoxim**, Schmp. 20 ^{0}. **Nonylonoxim**, Schmp. 12 ^{0}. **Lauronoxim** $(C_{11}H_{23})_2C{:}N.OH$, Schmp. 39—40 ^{0}. **Myriston-**

oxim $(C_{13}H_{27})_2C:N.OH$, Schmp. 51°. **Palmitonoxim** $(C_{15}H_{31})_2C:N.OH$, Schmp. 59°. **Stearonoxim** $(C_{17}H_{35})_2C:N.OH$, Schmp. 62—63°.

D. **Ketazine** (Curtius und Thun).

Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Ketone entstehen die unbeständigen secundären unsymmetrischen Hydrazine, die schon in der Kälte in die gegen Alkalien sehr beständigen Ketazine übergehen (B. **25**, R. 80):

$$2(CH_3)_2C:N.NH_2 = (CH_3)_2C:N_N:C(CH_3)_2 + NH_2.NH_2$$
Bisdimethylazimethylen.

Bisdimethylazimethylen $[(CH_3)_2C:N_]_2$, Sdep. 131°; **Bismethylaethylazimethylen**, Sdep. 168—172°; **Bismethylpropylazimethylen**, Sdep. 195—200°; **Bismethylhexylazimethylen**, Sdep. 290°; **Bisdiaethylazimethylen**, Sdep. 190—195°.

E. **Ketonphenylhydrazone** (E. Fischer, B. **16**, 661; **17**, 576; **20**, 513; **21**, 984). Die Phenylhydrazone der Ketone entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketone. Man versetzt so lange das Phenylhydrazin mit dem Keton, bis eine Probe des Gemisches alkalische Kupferlösung nicht mehr reducirt. Sie verhalten sich ähnlich wie die Aldehydphenylhydrazone (S. 204).

Acetonphenylhydrazon $(CH_3)_2C:N_2HC_6H_5$, Schmp. 16°, Sdep. 165° (91 mm). **Methyl-n-propylketonphenylhydrazon** $(CH_3)(C_3H_7)C:N_2HC_6H_5$, Sdep. 205 bis 208° (100 mm).

Olefin- und Diolefinketone.

Derartige Verbindungen sind durch Condensation von Aceton unmittelbar erhalten worden: Mesityloxyd und Phoron (S. 210), sowie aus 1,3-Ketonalkoholen durch Abspaltung von Wasser.

Aethylidenaceton $CH_3CH{=}CH.COCH_3$, Sdep. 122°, riecht ähnlich stechend wie Crotonaldehyd und entsteht aus *Hydracetylaceton* (s. d.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (B. **25**, 3166). **Heptachloraethylidenaceton** $CHCl_2CCl{=}CCl.CO.CCl_3$, Sdep. 182—185° (13—15 mm), wurde aus *Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure* durch Erhitzen mit Wasser erhalten (B. **25**, 2695).

Mesityloxyd $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH_3$, Sdep. 130°, eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, und **Phoron** $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH{=}C(CH_3)_2$, Schmp. 28°, Sdep. 196°, entstehen nebeneinander beim Behandeln von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln, wie $ZnCl_2$, CaO, SO_4H_2 und HCl. Am besten wendet man HCl an, mit dem man Aceton unter guter Kühlung sättigt. Die zunächst entstandenen Salzsäureadditionsproducte $(CH_3)_2CCl.CH_2.COCH_3$ und $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO.CH_2.CCl(CH_3)_2$ werden durch Alkalilauge zersetzt und Mesityloxyd und Phoron durch Destillation getrennt. Mesityloxyd entsteht auch durch Erhitzen von *Diacetonalkohol* (s. d.) und *Diacetonamin* (S. 215) für sich, ferner neben Aceton durch Erhitzen von Phoron mit verdünnter Schwefelsäure, durch die es schliesslich ebenfalls unter Wasseraufnahme in zwei Molecüle Aceton gespalten wird (A. **180**, 1). Das Mesityloxyd addirt zwei, das Phoron vier Atome Brom, beide liefern mit Hydroxylamin Oxime.

Geschichte. Das Mesityloxyd wurde 1838 von Kane entdeckt, der es neben Mesitylen durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Aceton erhielt. Kane betrachtete das Aceton damals als Alkohol und

nannte es *Mesitalkohol*. In dem Mesityloxyd und Mesitylen (s. d.) glaubte er Verbindungen gefunden zu haben, die sich zu dem Mesitylalkohol oder Aceton verhalten wie Aethyläther oder Aethyloxyd und Aethylen zu Aethylalkohol. Kekulé entwickelte die später von Claisen begründete Formel $(CH_3)_2.C{=}CH.CO.CH_3$ für das Mesityloxyd. Das Phoron wurde von Baeyer entdeckt und die Formel $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH{=}C(CH_3)_2$ von Claisen aufgestellt (A. **180**, 1).

3-Isopropylallyl-methylketon $(CH_3)_2CH.CH{=}CH.CH_2.CO.CH_3$, Sdep. 173 bis 174°, ist eine durchdringend nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, die durch Destillation von *Cineolsäureanhydrid* (s. d.) entsteht und mit Chlorzink behandelt in *m-Dihydroxylol* (s. d.) übergeht (A. **258**, 323).

Isoamylidenaceton $(CH_3)_2CH.CH_2.CH{=}CHCOCH_3$, Sdep. 180° (B. **27**, R. 121).

Diallylaceton $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2COCH_2.CH_2.CH{=}CH_2$, Sdep. 116° (70 mm), entsteht aus Diallyl-acetondicarbonsäureester. (vgl. Oxetone).

Pseudoionon $(CH_3)_2CH.CH_2.CH{=}CH.C(CH_3){:}CHCH{=}CH.COCH_3$, Sdep. 143—145° (12 mm) entsteht aus Citral (S. 205) und Aceton. Es verwandelt sich, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, in Jonon, ein mit dem Irisaroma isomeres hydroaromatisches Keton, das auch sehr ähnlich wie das Irisaroma riecht (B. **26**, 2699).

---

4. Einbasische Säuren, Monocarbonsäuren.

Die Carbonsäuren sind durch die Carboxyl genannte Atomgruppe $-CO.OH$ gekennzeichnet, in welcher der Wasserstoff durch Metalle und Alkoholradicale unter Bildung von Salzen und Estern ersetzt werden kann. Sie können mit den Sulfosäuren (S. 152) verglichen werden.

Nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Carboxyle, durch welche die Basicität der Carbonsäuren bedingt wird, unterscheidet man ein-, zwei-, dreibasische Säuren u. s. w. oder Mono-, Di- und Tri- u. s. w. Carbonsäuren:

$CH_3.CO_2H$	$CH_2(CO_2H)_2$	$C_3H_5(CO_2H)_3$
Essigsäure	Malonsäure	Tricarballylsäure
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch.

Die einbasischen gesättigten Säuren können als Verbindungen der Carboxylgruppe mit den Alkylradicalen aufgefasst werden und werden gewöhnlich als Fettsäuren bezeichnet, sie entsprechen den gesättigten Alkoholen und Aldehyden. Durch Austritt von 2 oder 4 Atomen Wasserstoff leiten sich von ihnen die ungesättigten Säuren der Acrylsäure- und Propiolsäure-reihe ab, welche den ungesättigten Alkoholen und Aldehyden entsprechen.

Man unterscheidet:

A. Paraffinmonocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$ Ameisensäure- oder Essigsäurereihe,

B. Olefinmonocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$ Oelsäure- oder Acrylsäurereihe,

C. Acetylenmonocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$ Propiolsäurereihe,
D. Diolefincarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Nomenclatur. Die Namen sämmtlicher Carbonsäuren endigen auf „säure": Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. Die „Genfer Nomenclatur" (S. 48) leitet die Namen der Carbonsäuren, wie die der Alkohole (S. 112), Aldehyde (S. 188) und Ketone (S. 207) von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ab, also Ameisensäure = [*Methansäure*], Essigsäure = [*Aethansäure*] u. s. w.

Als Radical der Säure bezeichnet man den mit der Hydroxylgruppe verbundenen Rest:

CH_3CO-	$CH_3.CH_2CO-$	$CH_3CH_2CH_2CO-$
Acetyl	Propionyl	Butyryl.

Die Namen der in den Säureradicalen mit Sauerstoff verbundenen dreiwerthigen Kohlenwasserstoffreste bezeichnet man durch Einschiebung der Silbe „en" in den Namen des entsprechenden Alkoholradicals:

$CH_3.C\equiv$	$CH_3CH_2.C\equiv$	$CH_3CH_2CH_2.C\equiv$
Aethenyl	Propenyl	n-Butenyl.

Die Gruppe $CH\equiv$ nennt man indessen nicht nur Methenylgruppe, sondern auch Methingruppe.

Uebersicht über die Abkömmlinge der Monocarbonsäuren.

Durch Veränderung der Carboxylgruppe leiten sich zahlreiche Körperklassen von einer Säure ab, von denen bei den Fettsäuren nur die Salze in unmittelbarem Anschluss an jede Säure abgehandelt werden. Die anderen Körperklassen werden nach den Fettsäuren für sich besprochen, es sind: 1) die beim Ersatz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch Alkoholradicale entstehenden Ester (S. 249). Die Verbindungen der Säureradicale mit Halogenen, besonders mit Chlor: 2) die Chloride (*Bromide* und *Jodide*) der Säuren (S. 253). Die Verbindungen der Säureradicale mit O: 3) die Säureanhydride (S. 256); mit O_2: 4) die Säurehyperoxyde (S. 257); mit SH: 5) die Thiosäuren (S. 257); mit NH_2: 6) die Säureamide (S. 258) und 7) die Säurenitrile (S. 261). Von der Essigsäure leiten sich daher ab:

1) $CH_3CO_2C_2H_5$	2) CH_3COCl	3) $(CH_3CO)_2O$	4) $(CH_3CO)_2O_2$
Essigsäureaethylester	Acetylchlorid	Essigsäureanhydrid	Acetylhyperoxyd
5) CH_3COSH	6) CH_3CONH_2	7) $CH_3C\equiv N$	
Thiacetsäure	Acetamid	Acetonitril.	

Neben die Säureamide und Nitrile stellen sich: 8) Amidchloride (S. 264), 9) Imidchloride (S. 264), 10) Imidoäther (S. 265), 11) Thioamide (S. 265), 12) Amidine (S. 265), 13) Hydroxamsäuren (S. 266), 14) Nitrolsäuren (S. 157), 15) Amidoxime (S. 266).

8) $CH_3CCl_2NH_2$
Acetamidchlorid unbeständig

9) $CH_3CCl{:}NH$
Acetimidchlorid unbeständig

10) $CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow OC_2H_5\\ \searrow NH\end{smallmatrix}$
Acetimidoaethyläther

11) $CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow S\end{smallmatrix}$
Thioacetamid

12) $CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow NH\end{smallmatrix}$
Acetamidin

13) $CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow NOH\end{smallmatrix}$
Acethydroxamsäure

14) $CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow NO_2\\ \searrow NOH\end{smallmatrix}$
Aethylnitrolsäure (S. 157)

15) $CH_3C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow N.OH\end{smallmatrix}$
Acetamidoxim.

Ferner leiten sich von einer Carbonsäure durch Ersatz der Wasserstoffatome des mit der Carboxylgruppe verbundenen Radicals durch substituirende Atome oder Gruppen zahlreiche Verbindungen ab, von denen nur die Halogensubstitutionsproducte im Anschluss an die oben aufgezählten Umwandlungsproducte der Fettsäuren abgehandelt werden.

Aus allen diesen Abkömmlingen lassen sich durch einfache Reactionen die Fettsäuren selbst wiedergewinnen.

In der Einleitung zu den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Methankohlenwasserstoffe wurde bereits angedeutet, dass man Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren als Anhydride nicht existenzfähiger zweisäuriger bezw. dreisäuriger Alkohole auffassen kann, bei denen die Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen würden (S. 109). Bei den Aldehyden war an diese Auseinandersetzung zu erinnern, denn es waren z. B. in den Acetalen Aether dieser in freiem Zustand gewöhnlich nicht existenzfähigen Glycole und im Chloralhydrat ein solches Glycol selbst zu beschreiben. Auch die den Carbonsäuren entsprechenden dreisäurigen Alkohole sind nicht existenzfähig, aber Aether derselben sind ebenfalls bekannt. Man hat für die hypothetischen dreisäurigen Alkohole, als deren Anhydride die Carbonsäuren zu betrachten sind, einen besonderen Namen eingeführt: man nennt sie die den Carbonsäuren entsprechenden Orthosäuren, sich damit an die Bezeichnung der dreibasischen Phosphorsäure als *Orthophosphorsäure* $PO(OH)_3$ anlehnend (A. **139**, 114; J. (1859), 152; B. **2**, 115).

Man spricht also von der „*hypothetischen Orthoameisensäure*" und von den „*Orthoameisensäureestern*", den Estern der „dreibasischen Ameisensäure", von der *Ameisensäure* — die man im Hinblick auf das Verhältniss der Orthophosphorsäure zur *Metaphosphorsäure* PO(OOH) als *Metaameisensäure* bezeichnen könnte — und den *Ameisensäureestern*:

$HC\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ -OH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$
Orthoameisensäure

$HC\begin{smallmatrix}\nearrow OC_2H_5\\ -OC_2H_5\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix}$
Orthoameisensäureaethylester

$HC\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{smallmatrix}$
Ameisensäure

$HC\begin{smallmatrix}\nearrow OC_2H_5\\ \searrow O\end{smallmatrix}$
Ameisensäureaethylester.

Das der Orthoameisensäure entsprechende Chlorid, Bromid und Jodid ist das *Chloroform*, das *Bromoform* und das *Jodoform*.

Nur bei der Ameisensäure beanspruchen die *Orthosäurederivate* eine besondere Bedeutung, sie werden im Anschluss an die Abkömmlinge der gewöhnlichen Ameisensäure abgehandelt. Die Namen der in den Orthosäuren angenommenen Reste der Alkoholradicale werden aus den Namen der Alkyle durch Einschiebung der Silbe „en" gebildet: $CH\equiv$ Methenyl (oder Methin), $CH_3C\equiv$ Aethenyl (S. 219).

A. Einbasische gesättigte Säuren, Paraffinmonocarbonsäuren $C_nH_{2n+1}.CO_2H$.

Das erste Glied der Reihe ist die Ameisensäure H.COOH. Diese Säure unterscheidet sich von den sämmtlichen homologen und den ungesättigten Monocarbonsäuren dadurch, dass sie nicht nur den Charakter einer einbasischen Carbonsäure, sondern auch den eines Aldehydes zeigt. Man könnte sie als *Oxyformaldehyd* $HO.C{\lt}^{O}_{H}$ bezeichnen, wenn man den Aldehydcharakter im Namen zum Ausdruck bringen wollte. Im chemischen Verhalten steht sie der *Glyoxylsäure* $CHO.CO_2H$ (s. d.) näher als der Essigsäure. Vor der Essigsäure und ihren Homologen soll daher die Ameisensäure mit ihren Abkömmlingen betrachtet werden.

Die Ameisensäure und ihre Abkömmlinge.

Nicht nur der aldehydische Charakter zeichnet die Ameisensäure vor der Essigsäure und ihren Homologen aus, sondern auch das Fehlen eines dem Acetylchlorid (s. d.) und Essigsäureanhydrid (s. d.) entsprechenden Chlorides und Anhydrides. Dagegen entsteht aus der Ameisensäure durch Wasserentziehung das *Kohlenoxyd*, eine Umwandlung, wie sie keine der höheren Homologen zeigt. Das Nitril (S. 224) der Ameisensäure, die *Blausäure* oder *Cyanwasserstoffsäure*, zeigt abweichend von den indifferenten Nitrilen der Homologen den Charakter einer Säure. Die Ameisensäure ist eine 12mal stärkere Säure als die Essigsäure, wie die aus dem elektrischen Leitvermögen abgeleiteten Affinitätsconstanten zeigen (Ostwald).

Als Anhang schliessen wir der Ameisensäure das Kohlenoxyd CO und dessen stickstoffhaltigen Abkömmlinge, die sog. Isonitrile oder Carbylamine $C{=}N{-}R'$ an.

Ameisensäure HCO.OH, *Acidum formicicum*, findet sich im freien Zustande in den Ameisen, in den Raupen des Processionsspinners: *Bombyx processionea*, den Brennnesseln, Fichtennadeln

und in verschiedenen thierischen Secreten (Schweiss), und kann durch Destillation dieser Substanzen mit Wasser gewonnen werden. Künstlich entsteht sie 1) Durch Oxydation des ihr entsprechenden primären Methylalkohols und des Formaldehydes:

$$H.CH_2OH \xrightarrow{O} H.CHO \xrightarrow{O} H.CO_2H.$$

2) Durch Erhitzen von Cyanwasserstoff, dem Nitril der Ameisensäure, mit Alkalien oder Säuren:

$$HCN + 2H_2O = HCO.OH + NH_3.$$

3) Aus Chloroform (Dumas) und aus Chloral (Liebig) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

Bemerkenswerth ist 4) die directe Bildung von Salzen der Ameisensäure durch Einwirkung von CO auf conc. Kalilauge bei 100°, oder leichter auf Natronkalk bei 200—220° (Berthelot, A. **97**, 125; Geuther, A. **202**, 317; Merz und Tibiriçá, B. **13**, 718):

$$CO + NaHO = HCO.ONa.$$

5) Aus Isocyaniden oder Carbylaminen durch Säuren (S. 233):

$$CN.C_2H_5 + 2H_2O = H.CO_2H + C_2H_5NH_2.$$

6) Durch Reduction von Kohlensäure bei der Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf Kalium (Kolbe u. Schmitt, A. **119**, 251):

$$3CO_2 + 4K + H_2O = 2HCO.OK + CO_3K_2.$$

Aehnlich werden Ammoniumcarbonat und wässerige Lösungen primärer Carbonate von Natriumamalgam, ferner Zinkcarbonat von Kalilauge und Zinkstaub zu Formiaten reducirt.

7) Gewöhnlich stellt man die Ameisensäure aus Oxalsäure dar, am besten durch Erhitzen mit Glycerin (Berthelot).

Erhitzt man Oxalsäure für sich, so zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure, oder Kohlenoxyd und Wasser, wobei die letztere Zersetzung vorwiegt:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow HCO_2H + CO_2 \\ \searrow CO + H_2O + CO_2 \end{matrix}$$

Erhitzt man dagegen die Oxalsäure ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) mit Glycerin auf 100—110° in einem Destillationsapparat, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung zunächst *Mono-*(und *Di-*)*formin*, d. h. der *Monoameisensäureester des Glycerins:*

$$C_3H_5(OH)_3 + \begin{matrix} COOH \\ \dot{C}OOH \end{matrix} = C_3H_5\begin{cases} O.CHO \\ (OH)_2 \end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

Bei weiterem Eintragen krystallisirter Oxalsäure spaltet sich letztere zunächst in wasserfreie Oxalsäure $C_2O_4H_2$ und Wasser, welches das Monoformin in Glycerin und überdestillirende Ameisensäure zerlegt:

$$C_3H_5\begin{cases} O.CHO \\ (OH)_2 \end{cases} + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + HO.CHO.$$

Man erhält so eine anfangs sehr verdünnte, später 56 pctige Amei-

sensäure. Wendet man gleich anfangs entwässerte Oxalsäure an, so erhält man eine 95—98 pctige Ameisensäure.

Um *wasserfreie Ameisensäure* darzustellen zerlegt man das aus der verdünnten Säure mit Bleioxyd oder Bleicarbonat erhaltene Bleiformiat bei 100° durch Schwefelwasserstoff, oder entwässert hochprocentige Ameisensäure mit B_2O_3 (B. **14**, 1709).

Die wasserfreie Ameisensäure schmilzt bei +8,6°, siedet bei 100,6° (760 mm) und zeigt bei 20° das spec. Gew. 1,22. Sie besitzt einen stechenden Geruch und erzeugt auf der Haut Blasen. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether und bildet mit Wasser ein Hydrat $4CH_2O_2 + 3H_2O$, das constant bei 107,1° (760 mm) siedet, unter Dissociation in Ameisensäure und Wasser.

Auf 160° erhitzt zerfällt die Ameisensäure in CO_2 und Wasserstoff. Die gleiche Zersetzung erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von pulverförmigem Rhodium, Iridium und Ruthenium, weniger leicht durch Platinschwamm. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in *Kohlenoxyd* und Wasser. Aus der Aldehydnatur der Ameisensäure erklären sich ihre reducirenden Eigenschaften, ihre Fähigkeit aus Silberlösungen Silber, aus Quecksilberoxyd Quecksilber zu fällen, während sie selbst zu *Kohlensäure* oxydirt wird:

$$HO.C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix} \xrightarrow{O} HO.C\begin{matrix}\diagup O-H\\ \diagdown O\end{matrix} \longrightarrow CO_2 + H_2O.$$

Formiate. Die Salze der Ameisensäure sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des in 36 Theilen kalten Wassers löslichen Bleisalzes $(HCO_2)_2Pb$, das in glänzenden Nadeln krystallisirt, und des Silbersalzes HCO_2Ag, das sich am Licht rasch schwärzt.

Zersetzungen der Formiate. 1) Die Alkalisalze gehen bei 250° unter Entwicklung von Wasserstoff in *Oxalate* über:

$$2HCO_2K = (CO_2K)_2 + H_2.$$

2) Durch Erhitzen von Kaliumformiat mit Kaliumhydroxyd entsteht Kaliumcarbonat und *reiner Wasserstoff* (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 38):

$$H.CO_2K + KOH = CO_3K_2 + H_2.$$

3) Das Ammoniumformiat geht beim Erhitzen auf 230° in *Formamid* über: $H.CO_2NH_4 \xrightarrow[230^0]{-H_2O} H.CONH_2$.

4) Das Silbersalz und Quecksibersalz zersetzen sich beim Erwärmen in *Metall*, Kohlensäure und freie Ameisensäure:

$$2HCO_2Ag = 2Ag + CO_2 + H.CO_2H.$$

5) Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit den Calciumsalzen der höheren Fettsäuren: *Aldehyde* (S. 186).

Die **Monochlorameisensäure** CClO.OH wird als Chlorkohlensäure im Anschluss an die Kohlensäure beschrieben werden.

Ester der Ameisensäure: angenehm riechende Flüssigkeiten, entstehen 1) aus Ameisensäure Alkohol und Salzsäure oder Schwefel-

säure; 2) aus Natriumformiat und alkylschwefelsauren Salzen; 3) aus Glycerin, Oxalsäure und Alkoholen.

Ameisensäuremethylester Sdep. 32,5°. **Ameisensäureaethylester** Sdep. 54,5°. n-**Propylester** Sdep. 81°. n-**Butylester** Sdep. 107°. Höhere Ester s, A. **233**, 253. **Allylester** Sdep. 82—83°. Der Ameisensäureaethylester dient zur Bereitung von künstlichem Rum und Arrak. Er dient zur Vereinigung der Formylgruppe mit organischen Radicalen: s. Formylaceton u. a. m.

Formamid $HCONH_2$, das *Amid der Ameisensäure* (vgl. Säureamide), wird 1) durch Erhitzen von Ammoniumformiat (S. 223) auf 230° (B. **12**, 973; **15**, 980), 2) durch Erhitzen von Aethylformiat mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, 3) durch Kochen von Ameisensäure mit Rhodanammonium (B. **16**, 2291) gewonnen. Es bildet eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare dicke Flüssigkeit, die bei 192—195° C. unter theilweiser Zersetzung siedet. Bei raschem Erhitzen zerfällt es in CO und NH_3. Durch Phosphorsäureanhydrid entsteht aus ihm *Cyanwasserstoff*. Mit Chloral (S. 196) verbindet es sich zu Chloralformamid $CCl_3.CH(OH)NHCHO$, Schmp. 114—115°, das als Schlafmittel Verwendung findet.

Quecksilberoxyd löst sich in ihm unter Bildung von Quecksilberformamid $(CHO.NH)_2Hg$ auf; eine schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit, die zu subcutanen Injectionen Anwendung findet.

Aethylformamid $HCO.NH.C_2H_5$, Sdep. 199°, entsteht aus Ameisensäureester und aus Chloral mit Aethylamin (B. **26**, 404):

$$CCl_3.CHO + NH_2.C_2H_5 = HCO.NH.C_2H_5 + CCl_3H.$$

Formylhydrazin $HCONHNH_2$, Schmp. 54°.

Cyanwasserstoff, *Blausäure, Formonitril* CNH, das *Nitril der Ameisensäure* (vgl. Säurenitrile), ist ein furchtbares Gift. Er findet sich in freiem Zustande in allen Theilen des javanischen Baumes *Pangium edule Reinw.* angehäuft (B. **23**, 3548). Der Cyanwasserstoff bildet sich: 1) Aus *Amygdalin* (s. d.), einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycosid, das in geeigneten Bedingungen unter Wasseraufnahme in Cyanwasserstoff, *Traubenzucker* und *Bittermandelöl* oder *Benzaldehyd* zerfällt (Liebig und Wöhler, A. **22**, 1). Eine auf diese Weise erhaltene wässerige Lösung, die sehr wenig Blausäure enthält, ist als *aqua amygdalarum amararum* officinell; in ihr ist Blausäure der wirksame Bestandtheil.

2) Aus Formamid mit Phosphorsäureanhydrid. 3) Synthetisch aus einem Gemisch von Acetylen und Stickstoff beim Durchschlagen elektrischer Funken (Berthelot). 4) Aus Cyan und Wasserstoff unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung. 5) Aus Chloroform durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck.

$$1.\ \underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = CNH + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5CHO} + \underset{\text{Traubenzucker}}{2C_6H_{12}O_6}$$

2. $HCONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CNH + H_2O$
3. $CH \equiv CH + N_2 = 2CNH$
4. $CN.CN + H_2 = 2CNH$
5. $HCCl_3 + 5NH_3 = CNNH_4 + 3NH_4Cl$.

Der Cyanwasserstoff wird aus Metallcyaniden, besonders aus gelbem Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure dargestellt:

$$2Fe(CN)_6K_4 + 3SO_4H_2 = Fe_2(CN)_6K_2 + 3SO_4K_2 + 6CNH.$$

Der so erhaltenen wässerigen Blausäure wird durch Destillation über Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd das Wasser entzogen.

Geschichte. Der Cyanwasserstoff wurde 1782 von Scheele entdeckt. Wasserfrei erhielt ihn Gay-Lussac 1811 im Verlaufe seiner berühmten Untersuchungen über das Radical Cyan. Er erkannte in der Cyanwasserstoff- oder Blausäure die Wasserstoffverbindung eines aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radicales, für welches er den Namen Cyanogène (*κύανος* blau, *γεννάω* hervorbringen) vorschlug.

Eigenschaften. Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine bewegliche Flüssigkeit, vom sp. Gew. 0,697 bei 18°, die bei —15° krystallinisch erstarrt und bei +26,5° siedet. Er besitzt einen eigenthümlichen, kratzenden, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, und ist äusserst giftig. Er ist eine schwache Säure und färbt blauen Lackmus schwach röthlich. Seine Alkalisalze werden durch Kohlensäure zerlegt. Aehnlich den Halogenwasserstoffen reagirt er mit Metalloxyden unter Bildung von Metallcyaniden. Aus der Lösung von Silbernitrat fällt er Silbercyanid CNAg als weissen käsigen Niederschlag (Anorgan. Ch. 7. Aufl. S. 262).

Umwandlungen. 1) Die wässerige Blausäure zersetzt sich sehr leicht beim Stehen, unter Bildung von Ammoniumformiat und braunen Körpern; bei Gegenwart einer geringen Menge starker Säuren ist sie beständiger. Mit Mineralsäuren erwärmt, zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Ammoniak:

$$CNH + 2H_2O = HCO.OH + NH_3.$$

2) Trockener Cyanwasserstoff vermag sich direct mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen zu vereinigen (S. 229) zu krystallinischen Verbindungen; mit Salzsäure wahrscheinlich zu *Formimidchlorid* $(H.CCl{=}NH)_2HCl$ (B. **16**, 352). Cyanwasserstoff verbindet sich auch additionell mit einigen Metallchloriden, wie Fe_2Cl_6, $SbCl_5$.

3) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird Cyanwasserstoff in Methylamin verwandelt (S. 162).

4) Cyanwasserstoff verbindet sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung mit *Aldehyden* und *Ketonen* zu Cyan-

hydrinen, den *Nitrilen* von *a-Oxysäuren*, die auf diesem Weg kernsynthetisch erhalten werden können.

Von besonderer Bedeutung ist diese wichtige Synthese für den Aufbau der Aldosen (s. d.) geworden, zu denen der Traubenzucker gehört.

Constitution. Die Bildung der Blausäure aus Formamid einer- und ihre Umwandlung in ameisensaures Ammonium andrerseits befürworten, sie als Nitril der Ameisensäure aufzufassen (vgl. Säurenitrile). Ebenso sprechen die Bildungsweisen aus Chloroform und aus Acetylen für die Formel $H.C{\equiv}N$. Die Ersetzbarkeit des mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffs durch Metalle zeigen auch das *Acetylen* (S. 90) und andere mit negativen Gruppen versehene Kohlenstoffverbindungen, wie die *Nitroaethane* (S. 156). Allein von den Salzen leiten sich durch Ersatz der Metallatome durch Alkyle zwei Klassen von Verbindungen ab. Die eine enthält, wie es die Formel $H.C{\equiv}N$ verlangt, die Alkyle an Kohlenstoff gebunden: Nitrile der Monocarbonsäuren, wie $CH_3\text{–}CN$, die andere aber enthält die Alkyle an Stickstoff gebunden: Isonitrile oder Carbylamine, wie $C{=}N.CH_3$. Letztere sind stickstoffhaltige Abkömmlinge des *Kohlenoxyds*, die im Anschluss an diese Verbindung (S. 232) abgehandelt werden. In mancher Hinsicht erinnert das Verhalten der Blausäure an das der Isonitrile und man hat in neuester Zeit daher auch die Formel $HN{=}C$ für Blausäure in Betracht gezogen (A. **270**, 328).

Nachweis. Um geringe Mengen Blausäure im freien Zustande oder in ihren löslichen Metallsalzen nachzuweisen, sättigt man die Lösung mit Kalilauge, fügt eisenoxydhaltige Eisenoxydulsalzlösung hinzu und kocht kurze Zeit. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, um die gefällten Eisenoxyde zu lösen; ungelöst bleibendes Berlinerblau (Anorg. Ch. 7. Aufl., S. 464) beweist die Anwesenheit von Cyanwasserstoff (S. 6). Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Man fügt zu der Blausäurelösung einige Tropfen gelbes Schwefelammonium und verdampft zur Trockniss; es hinterbleibt dann Schwefelcyanammonium, das Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt.

Polymerisation der Blausäure. Bei längerem Stehen von wässeriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder aus wasserfreier, mit einem Stückchen Cyankalium versetzter Blausäure scheiden sich neben braunen Körpern weisse in Aether lösliche Krystalle, von derselben procentischen Zusammensetzung wie Blausäure ab. Da sie sich beim Kochen in Glycocoll $NH_2CH_2.CO_2H$ (s. d.), Kohlensäure und Ammoniak spalten, so hält man sie für: **Amidomalonsäurenitril** $(CN)_2CHNH_2$ (B. 7, 767). Bei 180^0 zersetzen sie sich explosionsartig unter theilweiser Rückbildung von Blausäure.

Salze der Blausäure: Cyanide und Doppelcyanide. Bei der grossen Bedeutung, welche einige Cyanide und Doppelcyanide für die analytische Chemie haben, sind die Cyanmetalle, wie auch die Blausäure selbst, bereits in der anorg. Chemie an verschiedenen Stellen berücksichtigt. In der organischen Chemie dienen die Metallcyanide zur Einführung der *Cyangruppe* in Kohlenstoffverbindungen: vgl. *Säurenitrile, a-Ketonsäuren* u. a. m.

Die Cyanide der Alkalimetalle können durch directe Einwirkung dieser Metalle auf *Cyangas* erhalten werden; so verbrennt Kalium in *Cyangas* mit rothem Licht zu Cyankalium: $C_2N_2 + K_2 = 2CNK$. Sie bilden sich auch beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Alkalimetallen (S. 6). Die stark basischen Metalle lösen sich in Cyanwasserstoff zu Cyaniden. Allgemeiner ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Blausäure auf Metalloxyde und Metallhydroxyde: $CNH + KOH = CNK + H_2O$; $2CNH + HgO = Hg(CN)_2 + H_2O$. Die unlöslichen Cyanide der Schwermetalle werden am besten durch doppelte Umsetzung der Metallsalze mit Cyankalium gewonnen.

Die Cyanide der leichten Metalle, namentlich der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch und werden schon durch Kohlensäure zerlegt, unter Ausscheidung von Cyanwasserstoff; dagegen sind sie in der Glühhitze sehr beständig. Die Cyanide der schweren Metalle sind dagegen in Wasser meist unlöslich und werden nur durch starke Säuren zerlegt; beim Glühen zerfallen die Cyanide der edlen Metalle in Cyangas und Metalle.

Von den einfachen Cyaniden sind für die organische Chemie die folgenden besonders wichtig:

1) **Cyankalium** CNK. Darstellung, Eigenschaften und technische Verwendung dieses Körpers, der ebenso giftig wie Blausäure ist, vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 313, 463.

Die wässerige oder alkoholische Lösung bräunt sich an der Luft und zersetzt sich, schneller beim Kochen, in ameisensaures Kalium und Ammoniak. Beim Schmelzen an der Luft, wie auch mit leicht reducirbaren Metalloxyden, nimmt das Cyankalium Sauerstoff auf und verwandelt sich in *isocyansaures Kalium* (s. d.). Mit Schwefel geschmolzen bildet es *Schwefelcyankalium* (s. d.).

2) **Cyanammonium**, *Ammoniumcyanid* $CNNH_4$ entsteht: durch directe Vereinigung von CNH mit Ammoniak, beim Erhitzen von Kohle in Ammoniakgas, durch Einwirkung von Ammoniak auf *Chloroform* (S. 224, 231) durch Einwirkung der dunklen electrischen Entladung auf *Methan* und Stickstoff, beim Durchleiten von *Kohlenoxyd* mit Ammoniak durch glühende Röhren. Man erhält es am besten durch Sublimation eines Gemenges von Cyankalium oder trockenem Ferrocyankalium mit Salmiak. Es bildet farblose Würfel, ist in Alkohol leicht löslich und sublimirt schon bei 40^0 unter theilweiser Zersetzung in NH_3 und CNH. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und erleidet Zersetzung. Mit Formaldehyd bildet es *Methylenamidoacetonitril* (vgl. Glycocoll).

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure erhalten, oder am besten durch Kochen von Berlinerblau (8 Th.) und Quecksilberoxyd (1 Th.) mit Wasser, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser (in 8 Th.

kalten Wassers) und krystallisirt in glänzenden quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in *Cyangas* (s. d.) und Quecksilber.

Silbercyanid AgCN vgl. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 389.

Cyankalium dient vor allem dazu, Säurenitrile verschiedener Art darzustellen, indem man es in Doppelzersetzung bringt mit Halogenalkylen, alkylschwefelsauren Salzen, halogensubstituirten Fettsäuren. In manchen Fällen ist **Cyanquecksilber** oder **Cyansilber** geeigneter, z. B. zur Darstellung der *α-Ketonsäurenitrile* (s. d.) aus den Säurechloriden oder -bromiden. Bemerkenswerth ist, dass durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Cyansilber sog. *Isonitrile* oder *Carbylamine* entstehen, in denen das Alkoholradical mit Stickstoff verbunden ist. Ueber die Erklärung dieser Reaction s. S. 232.

Zusammengesetzte Metallcyanide. Die in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wässeriger Cyankaliumlösung zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen Doppelcyaniden. Die meisten dieser Verbindungen verhalten sich wie Doppelsalze; sie werden durch Säuren schon in der Kälte zerlegt, unter Entwickelung von Cyanwasserstoff und Fällung der unlöslichen Metallcyanide:

$$AgCN.KCN + NO_3H = AgCN + NO_3K + CNH.$$

In andern dagegen ist das Schwermetall an die Cyangruppe fester gebunden und es können in ihnen diese Metalle nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Derartige Cyanverbindungen bilden namentlich Eisen, Kobalt, Platin, ferner auch Chrom und Mangan in der Oxydstufe. Durch stärkere Säuren wird aus ihnen in der Kälte nicht Blausäure abgeschieden, sondern es werden Metallcyanwasserstoffsäuren frei, welche Salze zu bilden vermögen: $Fe(CN)_6K_4 + 4HCl = Fe(CN)_6H_4 + 4KCl$.

Manche Chemiker führen diese Metallcyanwasserstoffsäuren auf folgende hypothetische polymere Blausäuren zurück:

```
H—C=N              H—C==N——C—H
  |  |               |       ||
  N=C—H              N=CH — N
Dicyanwasserstoffsäure   Tricyanwasserstoffsäure

   /C2N2K       II /C3N3.K2      III //C3N3K
Pt               Fe              Fe
   \C2N2K          \C3N3.K2         \C3N3K2
Platinocyankalium  Ferrocyankalium  Ferricyankalium.
```

Die wichtigsten der zusammengesetzten Metallcyanide, vor allem das **Ferrocyankalium** oder **gelbe Blutlaugensalz**, die Ausgangssubstanz für die Darstellung der Cyanverbindungen, sind schon in dem anorganischen Theil dieses Lehrbuches S. 462 u. a. abgehandelt worden.

Nitroprussidnatrium $Fe(CN)_5(NO)Na_2 + 2H_2O$. Die Nitroprussidwasserstoffsäure, deren Constitution noch nicht festgestellt ist, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium. Die vom Salpeter abfiltrirte Lösung liefert mit Soda neutralisirt das Nitroprussidna-

trium: rothe Prismen, leicht löslich in Wasser, empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien und Schwefelwasserstoff, der mit Nitroprussidnatrium eine violette Färbung liefert.

In nächster Beziehung zu der Blausäure und dem Formamid stehen die Formimidoäther, das Formamidin und das Formamidoxim, Vertreter von Körpergruppen, denen wir bei der Essigsäure und ihren Homologen wieder begegnen.

Formimidoäther, wie $HC\Big\langle{}^{OC_2H_5}_{NH}$, nur als salzsaure Salze bekannt, entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf Cyanwasserstoff und Alkohole (B. **16**, 354, 1644):

$$HC{\equiv}N + C_2H_5OH + HCl = HC\Big\langle{}^{O.C_2H_5}_{NH.HCl}.$$

Beim Stehen mit Alkoholen werden sie in *Orthoameisensäureester* (S. 230) verwandelt, mit Ammoniak und primären oder secundären Aminen bilden sie Amidine.

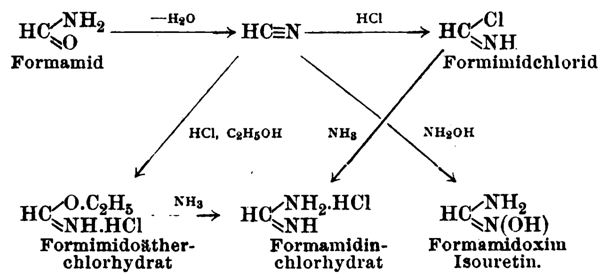
Formamidin, Methenylamidin $HC\Big\langle{}^{NH_2}_{NH}$ ist in seinen Salzen bekannt, sein Chlorhydrat entsteht 1) aus *Formimidoaethylätherchlorhydrat* mit Ammoniak [B. **16**, 375, 1647), 2) aus Formimidchlorid, dem Additionsproduct von Salzsäure an Blausäure, beim Erwärmen mit Alkohol.

$$1.\quad HC\Big\langle{}^{OC_2H_5}_{NH.HCl} + NH_3 = HC\Big\langle{}^{NH_2.HCl}_{NH} + HO.C_2H_5$$

$$2.\quad 2HC\Big\langle{}^{Cl}_{NH} + 2C_2H_5OH = HC\Big\langle{}^{NH_2.HCl}_{NH} + C_2H_5Cl + HCO_2C_2H_5.$$

Formamidoxim, Methenylamidoxim, *Isouretin* $HC\Big\langle{}^{NH_2}_{N(OH)}$, Schmp. 104 bis 105°, isomer mit *Harnstoff* $CO(NH_2)_2$ entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Cyanwasserstoff (Lossen und Schifferdecker A. **166**, 295).

Den genetischen Zusammenhang dieser Verbindungen mit dem Formamid, der Blausäure und dem Formimidchlorid veranschaulicht das folgende Schema:



Formazylwasserstoff $HC\Big\langle{}^{N{=}N.C_6H_5}_{N_NH.C_6H_5}$, Schmp. 119—120°, entsteht aus der Formazylcarbonsäure (s. Oxalsäurederivate).

Derivate der Orthoameisensäure (S. 220).

Orthoameisensäureester entstehen 1) durch Erhitzen von *Chloroform* mit Natriumalkoholaten in alkohol. Lösung (Williamson und Kay A. **92**, 346): $CHCl_3 + 3CH_3.ONa = CH(O.CH_3)_3 + 3NaCl$;
2) durch Umsetzung der *Formimidoäther* (S. 229) mit Alkoholen, wodurch auch gemischte Ester gebildet werden können (Pinner, B. **16**, 1645);

$$CH\begin{matrix}\nearrow NH.HCl\\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix} + 2CH_3.OH = CH\begin{matrix}\nearrow (OCH_3)_2\\ \searrow OC_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Alkoholisches Alkali führt sie in Alkaliformiate, Eisessig in Essigester und gewöhnliche Ameisenester über. Mit Acetylaceton, Acetessigester, Malonsäureester verbindet sich Orthoameisenester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu Aethoxymethylenderivaten (B. **26**, 2729):

$$(CH_3CO)_2CH_2 + CH(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} (CH_3CO)_2C{=}CHOC_2H_5.$$

Orthoameisensäuremethylester $CH(O.CH_3)_3$, Sdep. 102°. **Orthoameisensäureaethylester** $CH(OC_2H_5)_3$, Sdep. 146°. **Orthoameisensäureallylester** $CH(OC_3H_5)_3$, Sdep. 196—205° (B. **12**, 115).

Aus Chloroform und Natriummercaptiden entstehen **Orthothioameisensäureester** (B. **10**, 185).

Chloroform, *Trichlormethan* $CHCl_3$ entsteht: 1) durch Chlorirung von CH_4 oder CH_3Cl; 2) bei der Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, wie Aethylalkohol, Aceton u. a.; 3) beim Erwärmen von *Chloral* (S. 196) und anderen aliphatischen Substanzen mit einer endständigen CCl_3 Gruppe, wie *Trichloressigsäure* und *Trichlorphenomalsäure* (s. d.) mit wässeriger Kali- oder Natronlauge neben *Alkaliformiat* und anderen Salzen:

$$CCl_3.CHO + KOH = CCl_3H + HCO_2K.$$

Technisch wird das Chloroform durch Behandlung von Alkohol und Aceton mit Bleichkalk dargestellt, wobei der Bleichkalk sowohl oxydirend als chlorirend wirkt und das entstandene CCl_3CHO oder CH_3COCCl_3 durch Aetzkalk zersetzt wird (Mechanismus der Reaction: Zincke, B. **26**, 501 Anm.). Reineres Chloroform gewinnt man durch Spaltung von reinem Chloral mit Kalilauge, oder nach R. Pictet durch Ausschleudern des durch starke Kälte krystallisirten unreinen Chloroforms. Völlig reines Chloroform entsteht durch Zersetzung von *Salicylid-Chloroform* (Anschütz, A. **273**, 73).

Geschichte[1]). Das Chloroform wurde 1831 von Liebig und von Soubeiran entdeckt, aber erst 1835 stellte Dumas fest, dass es Wasserstoff enthält. 1842 fand Charles Jackson in Boston, dass der Chloroformdampf beim Einathmen Anästhesie erzeugt, 1847 führte Simpson in Edinburg das Chloroform in die Chirurgie ein (S. 140).

Eigenschaften. Das Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack; es erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —62° (B. **26**, 1053). Es siedet bei +61,5°, sp. Gew. 1,5008 bei 15°. Beim Einathmen der Dämpfe verursacht das Chloroform Bewusstlosigkeit und wirkt zugleich anästhesirend. Es vermag nicht zu brennen. Beim Leiten durch glühende Röhren liefert es C_6Cl_6.

---

[1]) Der Schutz des Chloroforms vor Zersetzung am Licht und sein erstes Vierteljahrhundert: E. Biltz. 1892.

Umwandlungen. 1) Beim Aufbewahren oxydirt sich Chloroform im Tageslicht durch den Luftsauerstoff zu *Phosgen* (s. d.), das auch mittelst Chromsäure aus Chloroform erhalten werden kann. Um etwa sich bildendes Phosgen zu zerstören, versetzt man das Chloroform mit Alkohol bis zu 1 pct.

2) Durch Chlor wird es in CCl_4 verwandelt. 3) Mit alkoholischer **Kalilösung** erhizt, bildet es Kaliumformiat (S. 222):

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

4) Mit Natriumalkoholat entsteht *Orthoameisensäureester*. 5) Mit alkoh. Ammoniak auf 180⁰ erhitzt, bildet es Cyanammonium und Salmiak; bei Gegenwart von Kalilauge findet schon bei gew. Temperatur eine energische Reaction statt, nach der Gleichung $CHCl_3 + NH_3 + 4KOH = CNK + 3KCl + 4H_2O$. 6) Mit primären Basen und Kalilauge erwärmt, liefert es die abscheulich riechenden *Isonitrile* (S. 232), eine Reaction, die sowohl zum Nachweis des Chloroforms als primärer Amine dienen kann.

7) An Aceton addirt sich Chloroform s. α-Oxyisobuttersäure. 8) Mit Natriumacetessigester setzt es sich in m-Oxyuvitinsäure (s. d.) um. 9) Mit Phenolen und Natronlauge liefert es aromatische Oxyaldehyde (s. d.).

Bromoform $CHBr_3$, Schmp. $+ 7{,}8^0$, Sdep. 151^0, spec. Gew. 2,9 (bei 15^0), entsteht aus Alkohol oder Aceton mit Brom und Alkalilauge oder Kalk (Löwig 1832), auch aus *Tribrombrenztraubensäure* (s. d.).

Jodoform CHJ_3, Schmp. 120^0, wurde 1832 von Serullas entdeckt, seinen Wasserstoffgehalt wies Dumas 1834 nach. Es findet eine ausgedehnte Anwendung bei der Wundbehandlung. Jodoform entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Aethylalkohol, Aldehyd, Aceton und verschiedene andere Substanzen, welche eine Methylgruppe enthalten; reiner Methylalkohol bildet dagegen kein Jodoform (B. **13**, 1002). Seiner Bildung geht wohl die Entstehung von *Trijodaldehyd* und *Trijodaceton* voraus, die gegen Alkali höchst unbeständig sein werden. Das Jodoform krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Es riecht safranähnlich, verdunstet schon bei mittlerer Temperatur und destillirt mit Wasserdämpfen. Mit alkoholischer Kalilösung, HJ-Säure oder arsenigsaurem Kalium geht es in *Methylenjodid* über (S. 101).

Fluorchloroform $CHCl_2Fl$, Sdep. $14{,}5^0$, **Fluorchlorbromoform** $CHClFlBr$, Sdep. 38^0 (B. **26**, R. 781).

Nitroform, *Trinitromethan* $CH(NO_2)_3$, ist eine Säure, sein Ammoniumsalz entsteht aus *Trinitroacetonitril* mit Wasser, wobei unter nicht bekannten Bedingungen heftige Explosion eintreten kann (B. **7**, 1744):

$$C(NO_2)_3.CN \xrightarrow{2H_2O} C(NO_2)_3COONH_4 \xrightarrow[-NH_3]{-CO_2} C(NO_2)_3H.$$

Es bildet ein farbloses dickes Oel, das unter 15^0 erstarrt und bei raschem Erhitzen heftig explodirt.

Formyltrisulfosäure, *Methintrisulfosäure* $CH(SO_3H)_3$ entsteht aus *Chlorpikrin* $CCl_3(NO_2)$ (s. d.) und Natriumsulfit, sowie aus *methyl*sulfo-

saurem Calcium mit rauchender Schwefelsäure. Die Säure ist sehr beständig selbst gegen kochende Alkalien.

Es gehören noch hierher *Dibromnitromethan* (S. 157), *Nitromethandisulfosäure* (A. **161**, 161) und *Oxymethandisulfosäure* CH(OH)$(SO_3H)_2$ (B. **6**, 1032), *Dichlor-methanmonosulfosäure*, *Dichlormethylalkohol* als Essigester bekannt (S. 251).

Anhang. **Kohlenoxyd** CO **und Isonitrile oder Carbylamine.** **Kohlenoxyd** CO, ein farbloses, brennbares Gas, das Product der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff, ist bereits in dem anorg. Theil dieses Lehrbuches (7. Aufl. S. 257) abgehandelt worden, hier sollen die für die organische Chemie wichtigsten Bildungsweisen und Umwandlungen kurz zusammengestellt werden. Das Kohlenoxyd entsteht aus 1) Ameisensäure, 2) Oxalsäure und anderen Säuren, wie Milchsäure und Citronensäure durch Schwefelsäure. Es entsteht auch 3) aus Blausäure, wenn man bei deren Darstellung aus Ferrocyankalium $Fe(CN)_6K_4 + 3H_2O$ statt verdünnter concentrirte Schwefelsäure anwendet, welche die Blausäure in Formamid und dieses sofort in Ammoniak und Kohlenoxyd umwandelt. Auch durch Erhitzen entsteht aus Formamid Kohlenoxyd.

Verhalten. 1) Mit Wasserstoff gemischt liefert das Kohlenoxyd unter dem Einfluss electrischer Funken *Methan* (S. 74). Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Kohlenoxyd 2) mit Sauerstoff zu *Kohlendioxyd* und 3) Chlor zu *Kohlenoxychlorid* oder Phosgen. Sehr merkwürdig ist, dass es sich auch mit einigen Metallen unmittelbar vereinigt. 4) Mit Kalium zu Kohlenoxydkalium oder *Hexaoxybenzolkalium* (s. d.) $C_6O_6K_6$; 5) mit Nickel zu einer Verbindung: *Kohlenoxydnickel* $(CO)_4Ni$ (Mond, Quincke und Langer, B. **23**, R. 628). Es verbindet sich mit Alkalioxydhydraten zu Alkaliformiaten (S. 222), sowie 6) mit Natriummethylat und Natriumaethylat zu essigsaurem beziehungsweise propionsaurem Natrium.

Isonitrile, Isocyanide oder **Carbylamine** sind mit den *Alkylcyaniden* oder den *Säurenitrilen* isomer, sie unterscheiden sich von den Nitrilen dadurch, dass sie die Alkylgruppen an Stickstoff gebunden enthalten. Die Isonitrile wurden zuerst 1866 von Gautier (A. **151**, 239) durch Einwirkung von Jodalkylen (1 Mol.) auf Cyansilber (S. 228) (2 Mol.) und Zersetzung des Additionsproductes von Cyansilber und Alkylisonitrilen durch Destillation mit Cyankalium dargestellt:

1a. $$C_2H_5J + 2AgCN = C_2H_5NC.AgCN + AgJ.$$

1b. $$C_2H_5NC.AgCN + KCN = C_2H_5NC + AgCN.KCN.$$

Kurze Zeit später fand A. W. Hofmann (A. **146**, 107) die Bildungs-

weise der Isonitrile beim Erwärmen von Chloroform und primären Aminen mit alkoholischer Kalilauge (S. 231):

2. $C_2H_5NH_2 + HCCl_3 + 3KOH = C_2H_5NC + 3KCl + 3H_2O$.

3. Als Nebenproduct entstehen die Isonitrile bei der Darstellung der Nitrile (S. 261) aus Jodalkylen oder alkylschwefelsauren Salzen und Cyankalium.

Eigenschaften. Die Carbylamine sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten, die äusserst widerlich riechen. In Wasser sind sie schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Umwandlungen. 1) Die Isonitrile sind durch ihre Zersetzbarkeit in *Ameisensäure* (S. 222) und *primäre Amine* (S. 162) charakterisirt, eine Reaction, die leicht bei der Einwirkung verdünnter Säuren (HCl) und beim Erhitzen mit Wasser auf 180^0 vor sich geht:

$$C_2H_5NC + 2H_2O = C_2H_5NH_2 + HCO_2H.$$

Im Gegensatz hierzu gehen die Nitrile unter Aufnahme von Wasser in die Ammoniumsalze von Carbonsäuren über:

$$C_2H_5CN + 2H_2O = C_2H_5COONH_4.$$

Daraus schliesst man, dass in den Nitrilen die Alkylgruppe mit Kohlenstoff in den Isonitrilen mit Stickstoff verbunden ist. Von den für die Isonitrile in Betracht gezogenen Formeln:

$$\text{I. } C_2H_5\overset{III}{N}{=}\overset{II}{C} \qquad \text{II. } C_2H_5\overset{III}{N}{=}\overset{IV}{C}{=} \qquad \text{III. } C_2H_5\overset{V}{N}{\equiv}\overset{IV}{C}$$

gibt Nef, der einige aromatische Isonitrile sorgfältig untersuchte, der Formel I den Vorzug (A. **270**, 267). 2) Durch Fettsäuren werden die Isonitrile in alkylirte Fettsäureamide umgewandelt. 3) Aehnlich der Blausäure (S. 224) vereinigen sich die Isonitrile mit HCl zu krystallinischen Verbindungen: wahrscheinlich salzsaure Salze von Alkylformimidchloriden $2CH_3NC.3HCl = [CH_3N{=}CHCl]_2HCl$, welche durch Wasser in Ameisensäure und Aminbasen gespalten werden. 4) Durch Quecksilberoxyd werden die Isonitrile in Isocyansäureäther $C_2H_5N{=}CO$ unter Abscheidung von Quecksilber umgewandelt.

Methylisocyanid, *Methylcarbylamin*, *Isoacetonitril* CH_3NC, Sdep. 59^0. **Aethylisocyanid**, *Aethylcarbylamin*, C_2H_5NC, Sdep. 79^0. **Allylisocyanid**, Sdep. 106^0.

Die Essigsäure und ihre Homologen, die Fettsäuren $C_nH_{2n+1}.CO_2H$.

Die sämmtlichen Homologen der Essigsäure kann man als mono-, di- und trialkylirte Essigsäuren auffassen und auch so bezeichnen. Man erhält alsdann Namen, die eine ebenso klare Vorstellung von der Constitution dieser Säuren geben, wie die *Carbinol*namen von der Constitution der Alkohole (S. 111).

Die Säuren dieser Reihe werden Fettsäuren genannt, weil ihre höheren Glieder in den natürlichen Fetten enthalten sind. Die Fette sind esterartige Verbindungen der Fettsäuren, namentlich Ester des Glycerins, eines dreiwerthigen Alkohols. Durch Kochen derselben mit Kali- oder Natronlauge erhält man die Alkalisalze

der Fettsäuren, die sog. Seifen, aus welchen durch Mineralsäuren die freien Fettsäuren abgeschieden werden. Man bezeichnet daher den Process der Umwandlung eines zusammengesetzten Esters in Säure und Alkohol als Verseifung und überträgt diesen Ausdruck auch auf die Umwandlung anderer Abkömmlinge der Säuren in die Säuren selbst, also z. B. auf die Ueberführung der Nitrile in die entsprechenden Säuren.

Die niederen Fettsäuren sind, mit Ausnahme der ersten Glieder, Oele, die höheren, von der *Caprinsäure* beginnend, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die ersteren können unzersetzt destillirt werden, während die letzteren eine theilweise Zersetzung erleiden und nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren; mit Wasserdämpfen sind nur die ersten Glieder flüchtig. Die Siedetemperaturen der Säuren gleicher Structur steigen mit der Differenz von CH_2 um etwa 19°. In Betreff der Schmelzpunkte ist es bemerkenswerth, dass die Säuren von normaler Structur mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen, als die nächstfolgenden Säuren mit ungerader Anzahl (S. 54). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die zweibasischen Säuren. Die spec. Gew. der Fettsäuren nehmen schrittweise ab, indem der Gehalt an Sauerstoff geringer wird, und die Säuren sich gleichsam den Kohlenwasserstoffen nähern. Die niederen Glieder sind in Wasser leicht löslich; mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser stetig ab. In Alkohol und namentlich Aether sind alle leicht löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Die Acidität nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab; es äussert sich dies deutlich in der Abnahme der Neutralisationswärme und der Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterificirung der Säuren.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren sind folgende:

1) Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{O} \left\{CH_3CH{<}^{OH}_{OH}\right\} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3C{\lessgtr}^{H}_{O}} \xrightarrow{O} \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3C{\lessgtr}^{OH}_{O}}$$

Bei den hoch-molecularen normalen primären Alkoholen wird die Umwandlung in die Säuren durch Erhitzen mit Natronkalk herbeigeführt:

$$\underset{\text{Cetylalkohol}}{C_{15}H_{31}CH_2OH} + NaOH = \underset{\text{palmitinsaures Natrium.}}{C_{15}H_{31}.CO_2Na} + 2H_2$$

2) Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{=}CHCO_2H} + 2H = \underset{\text{Propionsäure.}}{CH_3.CH_2.CO_2H}$$

3) Aus Oxysäuren durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur:

$$CH_3CH(OH)CO_2H + 2HJ = CH_3CH_2CO_2H + H_2O + J_2$$

und den halogensubstituirten Säuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

Für einige leicht in die Säuren selbst umwandelbare Abkömmlinge sind kernsynthetische Bildungsweisen bekannt, die für den Aufbau der Säuren von Bedeutung sind.

4) Synthese der Fettsäurenitrile. Die Alkylcyanide, auch Nitrile der Fettsäuren genannt, entstehen durch Umsetzung von Cyankalium mit Halogenalkylen oder alkylschwefelsauren Alkalisalzen. Erhitzt man die Alkylcyanide oder Fettsäurenitrile mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren, so geht die CN Gruppe in die Carboxylgruppe über, während sich der Stickstoff als Ammoniak abspaltet. In gleicher Weise entsteht aus Blausäure Ameisensäure (S. 222):

$$CH_3.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO_2H + NH_4Cl$$
$$CH_3.CN + H_2O + KOH = CH_3.CO_2K + NH_3.$$

Diese Reaction vermittelt den Aufbau der Fettsäuren aus den Alkoholen.

Die Ueberführung der Nitrile in die Säuren wird in vielen Fällen zweckmässiger durch Erwärmen mit Schwefelsäure (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) ausgeführt; die Fettsäure scheidet sich dann auf der Lösung als Oel aus (B. **10**, 262).

Um die Nitrile direct in Ester der Säuren überzuführen, löst man dieselben in Alkohol und leitet HCl ein oder erwärmt mit Schwefelsäure (Ber. **9**, 1590).

5) Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkoholate bei 160—200°, eine Reaction, die nur bei Natriummethylat und Natriumäthylat einfach verläuft (A. **202**, 294):

$$C_2H_5.ONa + CO = C_2H_5CO_2Na.$$

In gleicher Weise entsteht aus Kohlenoxyd und Natriumoxydhydrat Ameisensäure (S. 222).

6) Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumalkyle (A. **111**, 234), eine Reaction, die nur mit Natriummethyl und Natriumaethyl (S. 182) ausgeführt ist und sich vergleichen lässt mit der Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von feuchter Kohlensäure auf Kalium (Kaliumwasserstoff): $C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5CO_2Na$.

7) Einwirkung von Phosgengas $COCl_2$ auf die Zinkalkyle, wobei zunächst Chloride der Säureradicale gebildet werden, welche dann mit Wasser Säuren geben:

$$Zn(CH_3)_2 + 2COCl_2 = \underset{\text{Acetylchlorid}}{2CH_3.COCl} + ZnCl_2$$
$$CH_3.COCl + H_2O = CH_3.CO.OH + HCl.$$

Bildungsweisen, die auf dem Abbau längerer Kohlenstoffketten beruhen:

8) Spaltung von Ketonen durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (S. 208):

$$\underset{\substack{\text{Pentadecylmethylketon} \\ \text{aus Palmitinsäure.}}}{CH_3[CH_2]_{14}.COCH_3} \xrightarrow{O} \underset{\text{Pentadecylsäure}}{CH_3[CH_2]_{13}.CO_2H} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H}$$

9) Spaltung ungesättigter Säuren durch Schmelzen mit Kaliumoxydhydrat:

$$CH_3CH:C(CH_3)CO_2K \xrightarrow[KOH]{KOH} CH_3CH_2CO_2K \text{ und } CH_3CO_2K$$

Angelicasaures Kalium — Kaliumpropionat — Kaliumacetat.

10) Spaltung von Acetessigester, sowie mono- und dialkylirter Acetessigester durch concentrirtes alkoholisches Kali:

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3CO.CH_2CO_2C_2H_5} + 2KOH = CH_3CO_2K + CH_3CO_2K + C_2H_5OH$$

$$CH_3.CO.CH(R)CO_2C_2H_5 + 2KOH = CH_3CO_2K + CH_2(R)CO_2K + C_2H_5OH$$

$$CH_3.CO.C(R)_2CO_2C_2H_5 + 2KOH = CH_3CO_2K + CH(R)_2CO_2K + C_2H_5OH.$$

11) Spaltung von Dicarbonsäuren, in welchen beide Carboxyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, durch Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{CH_2\begin{matrix}\nearrow CO_2H\\ \searrow CO_2H\end{matrix}} \longrightarrow CH_3CO_2H + CO_2$$

$$CHR\begin{matrix}\nearrow CO_2H\\ \searrow CO_2H\end{matrix} \longrightarrow CH_2RCO_2H + CO_2$$

$$C(R)_2\begin{matrix}\nearrow CO_2H\\ \searrow CO_2H\end{matrix} \longrightarrow CH(R)_2CO_2H + CO_2$$

Die nach den beiden letzten Methoden gebildeten Säuren kann man als directe Derivate der Essigsäure $CH_3.COOH$ auffassen, in welcher 1 und 2H Atome der CH_3 Gruppe durch Alkyle ersetzt sind, — daher die Bezeichnungen *Methyl-* und *Dimethylessigsäure* u. s. w.:

$CH_2\,CH_3$	$CH_2.C_2H_5$	$CH(CH_3)_2$
$\dot{C}O.OH$	$\dot{C}O.OH$	$\dot{C}O.OH$
Methylessigsäure oder Propionsäure	Aethylessigsäure oder Buttersäure	Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure.

Zum Verständniss der Bedeutung der beiden letzten Bildungsweisen sei vorgreifend auf Folgendes hingewiesen:

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Acetessigesters (s. d.) ist der Essigäther, für die Gewinnung des Malonsäureesters der Chloressigester. *Acetessigester* $CH_3CO.CH_2CO.OC_2H_5$ und *Malonsäureester* $CH_2(CO.OC_2H_5)_2$ enthalten eine CH_2 Gruppe, die mit zwei CO Gruppen verbunden ist. In einer solchen CH_2 Gruppe lässt sich ein Wasserstoffatom durch Natrium und letzteres mittelst Jodalkylen durch eine Alkylgruppe ersetzen. Es entstehen auf diesem Weg *Monoalkylacetessigester* $CH_3.CO.CHR.COOC_2H_5$ und *Monoalkylmalonsäureester* $CHR(COOC_2H_5)_2$. In diesen monoalkylirten Verbindungen ist nunmehr das noch übrige zweite Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe durch Natrium, hierauf durch Behandlung der Natriumverbindung mit Jodalkyl durch ein gleichartiges oder durch ein von dem zuerst eingeführten verschiedenes Alkoholradical ersetzbar: es entstehen *Dialkylacetessigester* $CH_3CO.C(R)_2COOC_2H_5$ und *Dialkylmalonsäureester* $C(R)_2(COOC_2H_5)_2$.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich die sämmtlichen Reactionen ausführen lassen, die zur Herstellung der alkylirten Acetessigester und Malonsäureester nöthig sind, bieten diese Verbindungen ein bequemes Material zur Vermittlung einer Kernsynthese der mono- und dialkylirten Essigsäuren. Die Spaltung der Malonsäure und der alkylirten Malonsäuren bietet dabei den Vorzug, dass sie nur in einer Richtung verläuft, während die alkylirten Acetessigester neben der Säurespaltung noch die Ketonspaltung unter Abtrennung der Carboxylgruppe erleiden (S. 207).

Isomerie. Jede Monocarbonsäure entspricht einem primären Alkohol. Die Zahl der isomeren Monocarbonsäuren von bestimmtem Kohlenstoffgehalt ist daher, wie bei den Aldehyden, der Natur der Sache nach gleich der Zahl der denkbaren primären Alkohole (S. 111) von demselben Kohlenstoffgehalt. Die Isomerie wird bedingt durch die Isomerien der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffradicale. Von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe $C_nH_{2n}O_2$ sind keine Isomere möglich:

HCO_2H	$CH_3.CO_2H$	$C_2H_5.CO_2H$
Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure.

Dem vierten Gliede $C_4H_8O_2$ entsprechen zwei Structurfälle:

$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	und	$(CH_3)_2CH\ CO_2H$
Propylcarbonsäure		Isopropylcarbonsäure
Buttersäure		Isobuttersäure.

Von dem fünften Gliede $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9.CO_2H$ sind 4 Isomere möglich, da es 4 Butylgruppen C_4H_9 gibt u. s. w.

Umwandlungen. In der Einleitung zu den Monocarbonsäuren wurde eine gedrängte Uebersicht über die zahlreichen Abkömmlinge gegeben, die sich theilweise aus den Säuren oder ihren Salzen unmittelbar darstellen lassen. Die wichtigsten Reactionen sind die folgenden:

1) Säuren und Alkohole liefern bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure Ester (S. 249).

2) Salze und Halogenalkyle oder alkylschwefelsaure Salze liefern Ester.

3) Säure oder Salze mit Chlorverbindungen des Phosphors liefern Säurechloride (S. 253) und Säureanhydride (S. 256).

4) Ammoniumsalze der Säuren liefern durch Abspaltung von Wasser Säureamide (S. 258) und Säurenitrile (S. 261).

5) Durch Einwirkung von Halogenen entstehen *halogensubstituirte Säuren.*

6) Gegen Oxydatiosmittel sind die Fettsäuren sehr beständig, sie werden nur langsam angegriffen. Durch Einwirkung von Sal-

petersäure auf solche Fettsäuren, welche eine tertiäre Gruppe enthalten, entstehen Nitroderivate (B. 15, 2318).

Bei der Besprechung der *Paraffine*, der *Grenzalkohole*, *Grenzaldehyde* und *Grenzketone* haben wir Bildungsweisen dieser Körperklassen kennen gelernt, die auf Umwandlungsreactionen der Fettsäuren, ihrer Salze oder ihrer nächsten Abkömmlinge beruhen. Wir wollen dieselben an dieser Stelle zusammenfassen.

1) Durch Reduction höherer Fettsäuren mit Jodwasserstoff entstehen *Paraffine* (S. 77).

2) Durch Destillation der Calciumsalze der Fettsäuren mit Natronkalk entstehen *Paraffine* (S. 77).

3) Bei der Electrolyse concentrirter Lösungen der Kaliumsalze der Fettsäuren treten *Paraffine* auf (S. 78).

4) Säurechloride, auch Säureanhydride, liefern bei der Reduction *Aldehyde* (S. 187) und *primäre Alkohole* (S. 115).

5) Säurechloride liefern mit Zinkalkylen *Ketone* (S. 206) und *tertiäre Alkohole* (S. 116).

6) Durch Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Fettsäuren entstehen Fettsäureester der nächst niederen Alkohole (vgl. S. 248).

7) Durch Destillation der Calciumsalze mit Calciumformiat entstehen *Aldehyde* (S. 186).

8) Durch Destillation der Calciumsalze für sich allein oder des aequimolecularen Gemisches zweier entstehen *einfache* beziehungsweise *gemischte Ketone*.

9) Durch Reduction der Säurenitrile entstehen *primäre Amine* (S. 162), die sich mit salpetriger Säure in die entsprechenden Alkohole umwandeln lassen.

10) Die Amide der Säuren werden durch Brom und Natronlauge unter Abspaltung von CO als Kohlensäure in die nächst niederen *primären Amine* umgewandelt. Eine Reaction, die zum Abbau der Fettsäuren dient (S. 248).

Die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Constitution und die Umwandlung in solche ergeben die Constitution der Fettsäuren.

Essigsäure [*Aethansäure*] CH_3COOH, Acidum aceticum. Die Essigsäure, die sich beim freiwilligen Sauerwerden alkoholischer Flüssigkeiten bildet, ist die am längsten bekannte Säure. Der Essig und der Begriff „sauer" wurden daher z. B. bei den Römern durch nahe miteinander verwandte Worte bezeichnet. Erst im Mittelalter wurde der Holzessig bekannt.

Im Pflanzenreich findet sich die Essigsäure sowohl in freiem Zustande, als auch in Form von Salzen und Estern. So wurde bei dem n-Hexyl- und dem n-Octylalkohol erwähnt, dass sie in Form ihrer *Essig-*

ester im ätherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum* und der Früchte von *Heracleum sphondylium* auftreten.

Sie entsteht bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure und anderen Verbindungen, ferner bei der Oxydation zahlreicher Kohlenstoffverbindungen, denn sie selbst ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Die theoretisch bemerkenswerthen Bildungsweisen der Essigsäure sind bereits unter den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (S. 234) abgehandelt, sie sollen daher hier nur kurz zusammengestellt werden.

1) Oxydation von Aethylalkohol und Acetaldehyd.

2) Reduction von Oxyessigsäure oder Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ und Reduction der chlorsubstituirten Essigsäure, wie Trichloressigsäure $CCl_3.CO_2H$.

Synthetisch: 3) Aus Cyanmethyl oder Acetonitril.

4) Aus Natriummethylat und Kohlenoxyd.

5) Aus Natriummethyl und Kohlendioxyd.

6) Aus Phosgen mit Zinkmethyl.

Durch Abbau: 7) Aus Aceton und vielen gemischten Methylketonen durch Oxydation.

8) Aus vielen ungesättigten Säuren der Oelsäurereihe durch Spaltung mit Kali.

9) Aus Acetessigester mit alkoholischem Kali.

10) Aus Malonsäure beim Erhitzen.

Bemerkenswerth ist schliesslich noch die Synthese der Essigsäure mittelst Acetylen, welches bei Einwirkung von Luft und Kalilauge im zerstreuten Tageslicht in Essigsäure übergeht (Berthelot, 1870):

$$CH{\equiv}CH + H_2O + O = CH_3COOH.$$

Geschichte. Ende des 18. Jahrhunderts erkannte Lavoisier, dass zur Umwandlung von Alkohol in Essigsäure Luft nöthig ist, deren Volum sich dabei verringert. 1814 stellte Berzelius die Zusammensetzung der Essigsäure fest. 1830 führte Dumas die Essigsäure durch Chlor in Trichloressigsäure über, deren Rückverwandlung in Essigsäure mit Kaliumamalgam und Wasser Melsens 1842 bewirken lehrte. Als es daher Kolbe 1843 gelang, die *Trichloressigsäure* (S. 270) aus den Elementen aufzubauen, war damit auch die erste Synthese der Essigsäure erreicht.

Man gewinnt die Essigsäure 1) durch Oxydation von Aethylalkohol beziehungsweise aethylalkoholhaltigen Flüssigkeiten. Nach dem verschiedenen Ursprung unterscheidet man *Weinessig*, *Obstessig* und *Bieressig*.

1) Schnellessigfabrikation (1823, Schützenbach). Die Essiggährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten besteht in der durch den *Essigpilz*, *Mycoderma aceti*, dessen Keime sich immer in der Luft befinden, bewirkten Uebertragung des Luftsauerstoffs auf Alkohol (Pasteur). Bei der Schnellessigfabrikation bewirkt man durch Vergrösserung der Berührungsfläche der alkoholischen Flüssigkeit mit der Luft eine ausserordentliche Beschleunigung der Oxydation. Grosse hölzerne Bottiche, sog. Essigständer, werden mit Hobelspähnen gefüllt, die man vorher mit Essig be-

feuchtet; alsdann werden die verdünnten (10 pct.) alkoholischen Lösungen, das „Essiggut", aufgegossen. Der untere Theil der Bottiche, die in einem 25—30° warmen Raum (der Essigstube) aufgestellt sind, ist mit einem Siebboden versehen und enthält ringsum Löcher, welche der Luft Eintritt in das Innere gestatten. Die am Boden angesammelte herabgeflossene Flüssigkeit wird nochmals, ein- oder zweimal, aufgegossen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist.

2) Holzessigfabrikation. Bedeutende Mengen von Essigsäure werden auch durch trockene Destillation von Holz in gusseisernen Retorten gewonnen, ein Process, der bereits bei dem Methylalkohol (S. 119) erwähnt wurde. Das wässerige Destillat, welches Essigsäure, Holzgeist, Aceton und Brenzöle enthält, wird mit Soda neutralisirt, zur Trockniss verdampft und das rückständige Natriumsalz auf 230—250° erhitzt. Hierbei werden die verschiedenen organischen Beimengungen grösstentheils zerstört, während essigsaures Natrium unverändert bleibt. Aus dem so gereinigten Natriumsalz wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden, welche man durch nochmalige Destillation über Kaliumchromat reinigt.

Eigenschaften. Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Temperaturen eine blätterig krystallinische Masse, den sog. Eisessig, welche bei 16,7° zu einer scharf riechenden Flüssigkeit schmilzt, vom spec. Gew. 1,0497 bei 20°, die bei 118° siedet. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfangs eine Contraction statt; es nimmt daher das sp. Gew. zu, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate $C_2H_4O_2 + H_2O = CH_3.C(OH)_3$ entspricht: das sp. Gew. beträgt dann 1,0748 (77—80 pct.) bei 15°. Bei weiterer Verdünnung nimmt das sp. Gew. wieder ab, so dass eine 43 pctige Lösung dasselbe sp. Gew. besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig ist eine 5—15 pct. Essigsäure enthaltende wässerige Lösung. Essigsäure ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen. Auch die Halogenwasserstoffsäuren lösen sich sehr leicht in Eisessig (B. **11**, 1221). Reine Essigsäure darf einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Essigsäure wird nachgewiesen durch Umwandlung beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure in den flüchtigen Essigester (S. 251) oder durch Umwandlung in Kakodyloxyd (S. 175).

Salze der Essigsäure, Acetate. Die Essigsäure bildet mit einem Aequivalent der Basen leicht lösliche, krystallinische Salze. Mit Eisen, Aluminium, Blei und Kupfer bildet sie auch basische Salze, die in Wasser schwer löslich sind. Die Salze der Alkalien besitzen die Fähigkeit, sich mit noch einem Molecül Essigsäure zu sauren Salzen zu vereinigen, wie $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$, sog. übersaures Kaliumacetat.

Essigsaures Kalium, *Kaliumacetat* $C_2H_3KO_2$, zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Uebersaures Kaliumacetat $C_2H_3O_2K + C_2H_4O_2$, Schmp. 148°, perlmutterglänzende Blättchen. Zweifach

saures Kaliumacetat $C_2H_3O_2K + 2C_2H_4O_2$, Schmp. 148°, wird bei 200° in neutrales Salz und Essigsäure zersetzt. Natriumacetat $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$, grosse rhombische Säulen, verwittert. Beim Erhitzen bleibt das wasserfreie Salz bis 310° unverändert. Ammoniumsalz $C_2H_3O_2(NH_4)$, krystallinische Masse, die beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt. Calciumacetat $(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O$ und Baryumacetat $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$ sind in Wasser leicht löslich.

Ferroacetat $(C_2H_3O_2)_2Fe$ oxydirt sich in wässeriger Lösung leicht zu unlöslichem basischen Ferriacetat. Ferriacetat $(C_2H_3O_2)_6Fe_2$ ist nicht krystallisirbar. Beim Kochen der tiefbraunen Lösung wird alles Eisen als basisches Eisenoxydsalz gefällt. Ganz ähnlich verhält sich Aluminiumacetat. Beide Salze werden in der Färberei als Beizen verwendet, da sie sich mit der Baumwollfaser zu verbinden vermögen. Die beim Erhitzen entstehenden basischen Salze vermögen *Farbstoffe* zu binden.

Das neutrale Bleiacetat $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen und krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es besitzt einen süsslichen Geschmack (daher auch Bleizucker genannt) und wirkt giftig. Kocht man die wässerige Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte, so bilden sich basische Bleisalze mit verschiedenem Bleigehalt, z. B. $C_2H_3O_2PbOH$ und $C_2H_3O_2Pb_O_Pb_O_Pb_C_2H_3O_2$. Ihre alkalisch reagirende Lösung findet als Bleiessig Anwendung. Kohlensäure fällt aus der Lösung basische Bleicarbonate: Bleiweiss (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 425).

Kupferacetat $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$ ist in Wasser löslich. Basische Kupfersalze kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor und werden durch Behandeln von Kupferplatten mit Essigsäure bei Luftzutritt gewonnen. Doppelsalze von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer bilden das sog. Schweinfurter Grün.

Silberacetat $C_2H_3O_2Ag$, glänzende Nadeln oder Blättchen, die in 98 Th. Wasser von 14° löslich sind.

An verschiedenen Stellen wurden die Zersetzungen der Acetate abgehandelt, es sind die folgenden:

1) Kaliumacetat liefert bei der Electrolyse: *Aethan* oder Dimethyl (S. 76).
2) Natriumacetat mit Natronkalk erhitzt liefert *Methan* (S. 75).
3) Kaliumacetat mit arseniger Säure erhitzt liefert *Kakodyloxyd* (S. 75).
4) Ammoniumacetat verliert beim Erhitzen Wasser, es entsteht *Acetamid* (S. 258).
5) Calciumacetat ergibt beim Erhitzen: *Aceton* (S. 187).
6) Calciumacetat und Calciumformiat ergeben beim Erhitzen: *Aldehyd* (S. 187).
7) Calciumacetat und die Calciumsalze höherer Fettsäuren liefern beim Erhitzen gemischte Methylalkylketone (S. 187).

Propionsäure. Buttersäuren. Valeriansäuren.

Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelzpunkte, Siedepunkte und specifische Gewichte der normalen Säuren und ihrer Isomeren.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Sp. Gew.
Propionsäure, Methylessigsre.	$CH_3CH_2.CO_2H$	—	140⁰	0,9920 (18⁰)
n-Buttersäure, Aethylessigsre.	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	—	163⁰	0,9587 (20⁰)
Isobuttersre., Dimethylessigs.	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$	—	155⁰	0,9490 (20⁰)
n-Valeriansre., n-Propylessigs.	$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	—	186⁰	0,9568 (0⁰)
Isovalerians., Isopropylessigs.	$C_3H_7.CH_2.CO_2H$	—	174⁰	0,9470 (0⁰)
Methylaethylessigsäure . .	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$	—	175⁰	0,9410 (21⁰)
Trimethylessigsre., Pivalins.	$(CH_3)_3.C.CO_2H$	35⁰	163⁰	—

Propionsäure, *Methylessigsäure* [*Propansäure*] $CH_3CH_2CO_2H$, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (S. 234):

1) Durch Oxydation von *Propylaldehyd* und *n-Propylalkohol* mit Chromsäure. 2) Durch Reduction von *Acrylsäure* $CH{=}CH.CO_2H$. 3) Durch Reduction von *Milchsäure* $CH_3.CH(OH).CO_2H$ und *Glycerinsäure* $CH_2(OH)CH(OH)CO_2H$. Synthetisch: 4) Aus *Aethylalkohol* durch Umwandlung von Jodaethyl in Cyanaethyl oder Propionitril. 5) Aus Natriumaethylat und Kohlenoxyd. 6) Aus Natriumaethyl und Kohlendioxyd. Durch Abbau: 7) Aus Methylaethyl-, Methylpropyl-, Diaethyl-keton durch Oxydation. 8) Aus Methylacetessigester mit alkoholischem Kali neben Aethylmethylketon. 9) Aus Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure beim Erhitzen.

Bemerkenswerth ist ihre Bildung durch Spaltpilzgährung aus äpfelsaurem und milchsaurem Kalk (B. **12**, 479; **17**, 1190).

Die Propionsäure wurde zuerst 1847 von Gottlieb durch Schmelzen von Rohrzucker mit Aetzkali erhalten. Den ihr von Dumas beigelegten Namen Propionsäure, abgeleitet von πρῶτος der erste, πίων fett, verdankt sie ihrer Eigenschaft, sich mit Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung als Oel abscheiden zu lassen, sie ist die erste Säure, die im Verhalten sich den höheren Fettsäuren nähert.

Baryumsalz $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$, Prismen. Silbersalz $C_3H_5O_2Ag$, schwer löslich in Wasser.

Buttersäuren $C_4H_8O_2$. Es sind deren 2 Isomere möglich (s. o.):

1) Die **normale Buttersäure,** *Aethylessigsäure* [*Butansäure*], *Gährungsbuttersäure*, kommt im freien Zustande und als Glycerinester im Pflanzen- und Thierreich vor, namentlich in der Kuhbutter, (bis 5 pct. neben viel Glyceriden von Palmitin-, Stearin- und Oelsäure), in der sie 1814 von Chevreul im Verlauf seiner klassischen Untersuchungen über die Fette aufgefunden wurde. Als Hexylester findet sie sich im Oele von *Heracleum giganteum*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*. In freiem Zustande ist sie in der Fleischflüssigkeit und im Schweiss beobachtet worden. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren und bildet sich bei der Buttersäure-Gährung von *Zucker, Stärke* und *Milch-*

säure (s. d.), sowie bei der Verwesung und der Oxydation der *Eiweisskörper*.

Man gewinnt die Buttersäure gewöhnlich durch die Buttersäuregährung von Zucker oder Stärke, welche früher durch Zusatz von faulenden Substanzen eingeleitet wurde. Nach Fitz bewirkt man die Buttersäuregährung von Glycerin oder Stärke besser durch directe Einsaat von Spaltpilzen (Schizomyceten), namentlich von *Butyl-Bacillus* und *Bacillus subtilis* (B. **11**, 49, 53).

Die Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden. Ihr Aethylester siedet bei 120°.

Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ (A. **213**, 67) bildet glänzende Blättchen und ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (in 3,5 Th. bei 15°); die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen.

2) **Isobuttersäure,** *Dimethylessigsäure* [*Methylpropansäure*] $(CH_3)_2CH.CO_2H$, findet sich im freien Zustande im Johannisbrode, den Schoten von *Ceratonia siliqua*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Crotonöl. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen, s. S. 234.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Isobuttersäure: *α-Oxyisobuttersäure* (s. d.), durch Einwirkung conc. Salpetersäure: *Dinitropropan* (S. 159).

Die Isobuttersäure ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser. Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ ist in heissem Wasser leichter löslich wie in kaltem.

Valeriansäuren $C_5H_{10}O_2$. Es sind deren 4 Isomere möglich (vgl. die Zusammenstellung S. 242):

1) **Normale Valeriansäure,** *n-Propylessigsäure* [*Pentansäure*] $CH_3.(CH_2)_3.CO_2H$ entsteht nach einigen der allgemeinen Bildungsweisen, s. S. 234.

Die **gew.** officinelle **Valeriansäure** oder Baldriansäure findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreich und in vielen Pflanzen, namentlich in der Baldrianwurzel von *Valeriana officinalis* und Angelicawurzel von *Angelica Archangelica* und wird aus ihnen durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen. Sie besteht aus einem Gemenge von *Isovaleriansäure* mit *optisch activer Methylaethylessigsäure* und ist daher ebenfalls activ. Künstlich wird ein ähnliches Gemenge durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (S. 130) mittelst Chromsäuremischung gewonnen. Mit Wasser bildet die Valeriansäure ein officinelles Hydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$, das in 26,5 Th. Wasser von 15° löslich ist.

2) **Isovaleriansäure,** *Isopropylessigsäure* [*3-Methylbutansäure*]

$(CH_3)_2.CHCH_2CO_2H$, ist synthetisch dargestellt worden nach einigen der allgemeinen Bildungsweisen S. 234. Sie bildet eine ölige, nach Baldrian riechende Flüssigkeit.

Durch Oxydation mit MnO_4K bildet die Isovaleriansäure *β-Oxyisovaleriansäure* $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure wird ebenfalls die CH Gruppe angegriffen, unter Bildung von *Methyloxybernsteinsäure*, *β-Nitroisovaleriansäure* $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CO_2H$ und *β-Dinitropropan* $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ (B. **15**, 2324), vgl. das Verhalten von Isobuttersäure.

Ihre Salze fühlen sich, wie die aller höheren Fettsäuren, meist fettig an; in kleinen Stücken auf Wasser geworfen nehmen sie, indem sie sich auflösen, eine rotirende Bewegung an. Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$. Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, ziemlich luftbeständige, leicht lösliche Nadeln. Das Zinksalz $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$ bildet grosse, glänzende Blätter; beim Kochen scheidet seine Lösung ein basisches Salz aus.

3) **Methylaethylessigsäure** [2-*Methylbutansäure*] $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!>\!\overset{*}{C}H.CO_2H$ enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist daher, wie der entsprechende Alkohol (S. 130), in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification denkbar. Auf synthetischem Weg ist die optisch inactive Modification bereitet worden, die man bis jetzt noch nicht in ihre Componenten zerlegt hat. Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$. Eine *optisch active Methylaethylessigsäure* findet sich, wie oben erwähnt, neben der Isopropylessigsäure, in der Baldrian- und Angelicawurzel, sowie in den Oxydationsproducten von Gährungsamylalkohol, allein man hat sie, in Folge der geringen Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze, nicht von Isopropylessigsäure frei gewinnen können (A. **204**, 159).

4) Die **Trimethylessigsäure,** *Pivalinsäure* [*Dimethylpropansäure*] $(CH_3)_3C.CO_2H$ ist aus dem tertiären Butyljodid $(CH_3)_3CJ$ (S. 99) mittelst des Cyanids erhalten worden; ferner durch Oxydation von *Pinakolin* (S. 213). Sie riecht ähnlich wie Essigsäure und löst sich in 40 Theilen Wasser von 20°. Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$. Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$.

Höhere Fettsäuren.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte und Siedepunkte der höheren Fettsäuren von 6 Kohlenstoffatomen an. Die eingeklammerten Siedepunkte sind bei 100 mm Druck bestimmt.

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Capronsäure	$CH_3(CH_2)_4.CO_2H$	+8°	205°
Isobutylessigsäure . . .	$(CH_3)_2CH[CH_2]_2CO_2H$	—	200°
Sec.Butylessigs.(B.26,R.931)	$(C_2H_5)(CH_3)CHCH_2CO_2H$	—	197°
Diaethylessigsäure . . .	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}\!>\!CHCO_2H$	—	190°
Methyl-n-propylessigsäure .	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}\!>\!CHCO_2H$	—	193°
Methyl-isopropylessigsäure	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}\!>\!CHCO_2H$	—	191°
Dimethylaethylessigsäure .	$\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2}{C_2H_5}\!>\!CCO_2H$	—14°	187°

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
n-Heptylsäure, Oenanthylsre.	$CH_3(CH_2)_5CO_2H$	—10,5°	223°
Methyl-n-butylessigsäure	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_4H_9} > CHCO_2H$	—	210°
Aethyl-n-propylessigsäure	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_3H_5} > CHCO_2H$	—	209°
Methyl-diaethylessigsäure	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{(C_2H_5)_2} > C.CO_2H$	—	208°
n-Octylsäure, Caprylsäure	$CH_3(CH_2)_6CO_2H$	16,5°	237°
n-Nonylsäure, Pelargonsäure	$CH_3(CH_2)_7CO_2H$	12,5°	254°
n-Caprinsäure	$CH_3(CH_2)_8CO_2H$	31,4°	270°
n-Undecylsäure	$CH_3(CH_2)_9CO_2H$	28,5°	(212,5°)
n-Laurinsäure	$CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$	43,5°	(225°)
n-Tridecylsäure	$CH_3(CH_2)_{11}CO_2H$	40,5°	(236°)
n-Myristinsäure	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$	53,8°	(220,5°)
n-Pentadecylsäure	$CH_3(CH_2)_{13}CO_2H$	51°	(260°)
n-Palmitinsäure	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	62°	(278,5°)
n-Margarinsäure	$CH_3(CH_2)_{15}CO_2H$	59,9°	(280,5°)
n-Stearinsäure	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	69,2°	(291°)
Di-n-octylessigsäure	$[CH_3(CH_2)_7]_2CHCO_2H$	38,5°	—
n-Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	75°	—
Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	78°	—
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	90°	—

Von diesen Fettsäuren finden sich fast ausschliesslich die normalen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in den natürlichen fetten Oelen und festen Fetten, die meist aus den Glycerinestern dieser Säuren bestehen. Technisch wichtig sind die Palmitinsäure und die Stearinsäure.

Capronsäure, *n-Hexylsäure* $CH_3(CH_2)_4CO_2H$ kommt als Glycerinester in der Kuhbutter, in der Ziegenbutter und im Cocosnussöl vor, sie entsteht neben Buttersäure bei der Buttersäuregährung.

Oenanthylsäure, *n-Heptylsäure* $CH_3(CH_2)_5CO_2H$ ist als Oxydationsproduct des *Oenanthols* (S. 196) leicht zugänglich.

Caprylsäure, *n-Octylsäure* $CH_3(CH_2)_6CO_2H$ kommt als Glycerinester in der Ziegenbutter und vielen Fetten und Oelen vor; ferner findet sie sich im Weinfuselöl.

Pelargonsäure, *n-Nonylsäure* $CH_3(CH_2)_7CO_2H$ findet sich in den Blättern von *Pelargonium roseum*; sie entsteht auch durch Oxydation des im Rautenöl enthaltenen *n-Nonylmethylketons* (S. 213), der *Oelsäure* (S. 281) und durch Schmelzen der Undecylensäure mit Kali.

Caprinsäure, *n-Decylsäure* $CH_3(CH_2)_8CO_2H$ ist in der Kuhbutter, der Ziegenbutter, dem Cocosnussöl und vielen Fetten

enthalten; als Amylester kommt sie im Fuselöl vor. Sie ist die erste normale, bei gewöhnlicher Temperatur feste Fettsäure.

n-Undecylsäure $CH_3(CH_2)_9CO_2H$ entsteht durch Reduction der *Undecylensäare* (S. 280) aus Ricinusöl.

Laurinsäure, *n-Dodecylsäure* $CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$, findet sich als Glycerinester besonders in den Früchten der Lorbeeren: *Laurus nobilis* und in den Pichurimbohnen, als *Cetylester* im Wallrath.

Myristinsäure, *n-Tetradecylsäure* $CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$, findet sich in der Muscatbutter: von *Myristica moschata*, als Cetylester im Wallrath, Cocosnussöl, im Myristin (B. **18**, 2011; **19**, 1433), in den Erdmandeln (B. **22**, 1743) und in der Rindergalle (B. **25**, 1829), und als freie Säure, sowie als Methylester in der Iriswurzel (B. **26**, 2677).

Palmitinsäure, *n-Hexadecylsäure* $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$. Ihr Glycerinester bildet zugleich mit dem der Stearinsäure und der Oelsäure den Hauptbestandtheil der festen thierischen Fette. In grösserer Menge ist die Palmitinsäure, theilweise in freiem Zustande, im Palmöl enthalten. Als *Cetylester* bildet sie den Hauptbestandtheil des Wallrath, als *Myricylester* den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Am vortheilhaftesten gewinnt man sie aus dem Olivenöl, dem Glyceride der Palmitinsäure und Oelsäure; ferner aus japanischem Bienenwachs, das nur aus Palmitinsäure-glycerinester besteht (B. **21**, 2265). Künstlich erhält man sie aus Cetylalkohol beim Erhitzen mit Natronkalk (S. 132, 234) auf 270°; ferner durch Schmelzen von *Oelsäure* mit Kalihydrat u. s. w.

Margarinsäure, *n-Heptadecylsäure* $CH_3(CH_2)_{15}CO_2H$ scheint nicht in den Fetten vorzukommen; man erhält sie künstlich durch Kochen von Cetylcyanid mit Kalilauge.

Stearinsäure, *n-Octodecylsäure* $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ kommt mit Palmitinsäure und Oleïnsäure als gemischtes Glycerid in den festen thierischen Fetten, den Talgarten, vor.

Arachinsäure $CH_3(CH_2)_{18}CO_2H$ findet sich namentlich im Erdnussöl von *Arachis hypogaea*. Synthetisch ist sie aus Acetessigester mittelst Octodecyljodid (aus Stearylaldehyd) erhalten worden (B. **17**, R. 570). Die aus Cacaobutter gewonnene sog. **Theobromsäure**, bei 72° schmelzend, scheint mit der Arachinsäure identisch zu sein.

Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ oder $C_{26}H_{52}O_2$ (A. **224**, 225) findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und kann demselben durch kochenden Alkohol entzogen werden. Ferner bildet sie als Cerylester den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ entsteht aus Myricylalkohol (S. 133, 234) durch Erhitzen von Natronkalk und bildet einen wachsartigen Körper, der bei 88° schmilzt, aber wie es scheint, ein Gemenge von zwei Säuren darstellt.

Die hier nicht erwähnten, in die Tabelle aufgenommenen Fettsäuren sind nach den allgemein synthetischen Bildungsweisen erhalten worden, einige werden uns später als Oxydationsproducte oder Reductionsproducte verwickelt zusammengesetzter aliphatischer Verbindungen begegnen.

Aufbau und Abbau der Fettsäuren.

Die synthetischen Bildungsweisen der Fettsäuren sind nicht alle gleich geeignet zum Aufbau derselben. Die Anwendbarkeit der Bildungsweisen 5, 6 und 7 (S. 235) beschränkt sich auf die Synthese der einfachsten Glieder der Reihe. Weit geeigneter als diese Reactionen sind für die Synthese der höheren mono- und dialkylirten Essigsäuren die auf dem Verhalten von Acetessigsäureester und Malonsäureester beruhenden Bildungsweisen 10 und 11, allein man kann der Natur der Sache nach auf diesem Wege keine trialkylirten Essigsäuren bereiten. Nur die Bildungsweise 4, die Synthese eines Säurecyanids aus dem Jodid eines Alkohols, der ein Kohlenstoffatom weniger enthält als das Cyanid und die daraus bereitete Säure, führt nicht nur zu mono- und di-, sondern auch zu trialkylirten Essigsäuren, die Nitrile der letzteren, z. B. der *Trimethylessigsäure*, der *Dimethylaethylessigsäure* und der *Diaethylmethylessigsäure*, sind aus den Jodiden der entsprechenden tertiären Alkohole erhalten worden. Die Nitrilsynthese vermittelt den Aufbau der Säuren aus den Alkoholen, und da man nach der Umwandlungsreaction 4 (S. 238) die Säuren zu Aldehyden und primären Alkoholen reduciren kann, auch den Aufbau dieser Körperklassen. In systematischer Weise wurden von Lieben, Rossi und Janecek (A. 187, 126) vom Methylalkohol ausgehend die normalen Säuren und die entsprechenden Alkohole bis zur *Oenanthsäure* dargestellt nach folgendem Schema:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_3J \longrightarrow CH_3CN \longrightarrow CH_3CO_2H \longrightarrow CH_3CHO$$

Methylalkohol — Methyljodid — Methylcyanid — Essigsäure — Acetaldehyd

$$\longleftarrow$$

$$\underset{CH_3}{CH_2OH} \longrightarrow \underset{CH_3}{CH_2J} \longrightarrow \underset{CH_3}{CH_2CN} \longrightarrow \underset{CH_3}{CH_2CO_2H} \longrightarrow \underset{CH_3}{CH_2CHO} \quad \text{u. s. w.}$$

Aethylalkohol — Aethyljodid — Aethylcyanid — Propionsäure — Propylaldehyd

Für den Abbau der normalen Fettsäuren kommen drei Reactionen in Betracht. 1) Die Bildungsweise 8 (S. 235) der Carbonsäuren: Oxydation der gemischten Methyl-n-alkylketone, bei welcher die CO-Gruppe mit der Methylgruppe in Verbindung bleibt. 2) Die Umwandlung 9 (S. 236) der Säureamide durch Brom und Alkalilauge. 3) Die Einwirkung von Jod auf Silbersalze.

Die erste der drei Reactionen wurde von F. Krafft in systematischer Weise zum Abbau der *Stearinsäure* bis zu normalen Fettsäuren von bekannter Constitution verwendet, wodurch für die Stearinsäure und alle aus ihr erhaltenen niederen Homologen ebenfalls die normale Constitution folgte. Durch Destillation von *stearinsaurem Baryum* $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Ba$ und *essigsaurem Baryum* $(CH_3CO_2)_2Ba$ entsteht *Heptadecylmethylketon* $C_{17}H_{35}COCH_3$, welches durch Oxydation in *Margarinsäure* $C_{16}H_{33}CO_2H$ und Essigsäure gespalten wird. *Margarinsaures Baryum* und essigsaures Baryum liefern *Hexadecylmethylketon* $C_{16}H_{33}.CO.CH_3$, dieses bei der Oxydation *Palmitinsäure* $C_{15}H_{31}CO_2H$ und Essigsäure u. s. w.:

$$\begin{matrix}C_{17}H_{35}COO\\C_{17}H_{35}COO\end{matrix}\!\!>\!Ba \xrightarrow[\text{dest.}]{(CH_3CO_2)_2Ba} C_{17}H_{35}COCH_3 \xrightarrow{CrO_3} C_{16}H_{33}CO_2H$$

Stearinsaures Baryum — Margarinsäure

$$\begin{matrix}C_{16}H_{33}COO\\C_{16}H_{33}COO\end{matrix}\!\!>\!Ba \longrightarrow C_{16}H_{33}COCH_3 \longrightarrow C_{15}H_{31}CO_2H$$

Margarinsaure Baryum — Palmitinsäure.

Die zweite Methode wurde von A. W. Hofmann (B. **19**, 1433) entdeckt, sie wird genauer erst bei den Säureamiden und Nitrilen abgehandelt (S. 260, 262), hier soll nur eine schematische Darstellung ihres Verlaufes gegeben werden. Die Amide der Säuren werden durch Brom und Natronlauge unter Abspaltung der CO Gruppe als CO_2 in die nächst niederen primären Amine umgewandelt, die durch weitere Behandlung mit Brom und Natronlauge das Nitril einer um ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäure liefern, deren Amid derselben Umwandlung fähig ist. Auf diese Weise kann man die leichter zugänglichen höheren normalen Fettsäuren in die niedrigeren umwandeln:

$$\underset{\text{Myristinamid}}{C_{13}H_{27}CONH_2} \longrightarrow \underset{\text{Tridecylamin}}{C_{13}H_{27}NH_2} \longrightarrow \underset{\text{Tridecylnitril}}{C_{12}H_{25}CN} \longrightarrow \underset{\text{Tridecylamid.}}{C_{12}H_{25}CONH_2}$$

3) Einwirkung von Jod auf Silbersalze: Silberacetat liefert neben CO_2 den Essigsäuremethylester; Silbercapronat neben CO_2 den Capronsäureamylester (B. **25**, R. 581; **26**, R. 237):

$$2CH_3CO_2Ag + J_2 = CH_3CO_2CH_3 + CO_2 + 2AgJ.$$

Technische Verwerthung der Fette und fetten Oele.

Die thierischen Fette, vor allen Hammeltalg und Rindertalg, deren Natur durch Chevreul's im Anfang dieses Jahrhunderts ausgeführte Untersuchungen aufgeklärt wurde, bestehen hauptsächlich aus einem Gemisch der Glycerinester der *Palmitinsäure*, *Stearinsäure* und *Oelsäure*, die man als Palmitin, Stearin und Oleïn zu bezeichnen pflegt. Man verwendet sie zur Bereitung von Kunstbutter (*Margarine*), zur technischen Gewinnung von Stearinkerzen, Seifen, Pflastern aus den in ihnen enthaltenen Säureresten und zur Herstellung des Glycerins, welches theilweise als solches verbraucht, theils in *Nitroglycerin* (s. d.) umgewandelt wird. Ausser den Talgarten finden als Rohstoffe noch Palmfett, Cocosnussöl und Olivenöl Verwendung.

Das sog. Stearin der Stearinkerzen besteht aus einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Zur Stearinfabrikation werden feste Fette, namentlich Rinder- und Hammeltalg, mit Kalkhydrat oder Schwefelsäure oder überhitztem Wasserdampf verseift und die abgeschiedenen freien Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das gelbe, halbfeste Destillat, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleïnsäure, wird durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Oelsäure befreit. Die hinterbliebene feste Masse wird dann mit etwas Wachs oder Paraffin zusammengeschmolzen, um das Krystallisiren beim Erstarren zu verhindern, und in Kerzenformen gegossen.

Verseift man die Fette mit Kali- oder Natronlauge, so entstehen Salze der Fettsäuren — die Seifen, z. B. das palmitinsaure Natrium nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lll} CH_2O.CO(CH_2)_{14}.CH_3 & & CH_2OH \\ CHO.CO(CH_2)_{14}.CH_3 + 3NaOH & = & CHOH + 3CH_3(CH_2)_{14}.CO_2Na \\ CH_2O.CO(CH_2)_{14}.CH_3 & & CH_2OH \\ \text{Palmitin} & & \text{Glycerin + palmitinsaures Natrium.} \end{array}$$

Die Natronsalze sind fest und hart (Kernseifen), während die Kalisalze weiche Massen darstellen (Schmierseifen); durch Chlornatrium lassen sich die Kaliseifen in Natronseifen überführen. In wenig Wasser lösen sich diese Alkalisalze klar auf, durch viel Wasser erleiden sie aber eine Zersetzung, indem etwas Alkali und Fettsäure frei werden; es beruht hierauf die Wirkung der Seifen. Die anderen Metallsalze der Fettsäuren sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich, lösen sich aber meist in Alkohol. Die Bleisalze, welche direct durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten werden können, bilden die sog. Bleipflaster (*Emplastra*).

Die natürlichen Fette enthalten fast stets mehrere Fettsäuren (häufig auch Oelsäure). Um die Säuren von einander zu trennen, scheidet man sie aus den Alkalisalzen mittelst Salzsäure aus und krystallisirt sie fractionirt aus Alkohol; die weniger löslichen, höheren Fettsäuren scheiden sich dabei zuerst aus. Leichter erreicht man die Trennung mittelst fractionirter Fällung. Man löst die freien Säuren in Alkohol, sättigt sie mit Ammoniak und fügt eine alkoholische Lösung von essigsaurem Magnesium hinzu. Hierbei scheidet sich zuerst das Magnesiumsalz der höheren Fettsäure aus; man filtrirt dasselbe ab und fällt die Lösung wieder mit Magnesiumacetat. Die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren unterwirft man aufs Neue derselben Behandlung, bis bei weiterer Fractionirung der Schmelzpunkt der Säure unverändert bleibt — das Zeichen der Reinheit. Der Schmelzpunkt eines Gemenges zweier Fettsäuren liegt meist niedriger als die Schmelzpunkte beider Säuren (ähnlich wie bei den Metalllegirungen).

Abkömmlinge der Fettsäuren.

1. Ester der Fettsäuren.

Die Ester der organischen Säuren sind in ihrem Gesammtverhalten denen der Mineralsäuren ganz ähnlich (S. 141) und entstehen nach ähnlichen Reactionen.

Bildungsweisen. 1) Durch directe Verbindung der Säuren mit Alkoholen, wobei zugleich Wasser gebildet wird:

$$C_2H_3O.OH + C_2H_5.OH = C_2H_5.O.C_2H_3O + H_2O.$$

Diese Umsetzung findet, wie schon erwähnt (S. 142), nur allmählich statt; sie wird durch Erhitzen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Nimmt man ein Gemenge gleicher Aeq. Alkohol und Säure, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wo keine Esterbildung mehr stattfindet, und das Gemenge zugleich Alkohol und Säure enthält. Es beruht dies darauf, dass die Wärmetönung der Reaction eine sehr geringe ist, und

daher nach den Grundsätzen der Thermochemie, unter nur wenig modificirten Umständen, die Reaction auch in umgekehrter Weise verlaufen kann, d. h. der Ester wird durch mehr Wasser in Säure und Alkohol zerlegt, da durch die Lösung des Alkohols und der Säure in Wasser Wärme entwickelt wird. Beide Reactionen begrenzen sich gegenseitig. Durch überschüssigen Alkohol kann mehr Säure, durch überschüssige Säure mehr Alkohol in Ester umgewandelt werden. Vollständiger und schneller verläuft die Esterbildung, wenn die Reactionsproducte dem Gemenge beständig entzogen werden. Es geschieht das entweder durch Destillation, wenn der Ester leicht flüchtig ist, oder durch Binden des entstandenen Wassers mittelst Schwefelsäure oder HCl, wodurch zugleich die positive Wärmetönung der Reaction beträchtlich erhöht wird (vgl. dagegen A. **211**, 208).

Practisch ergeben sich hieraus folgende Verfahren zur Darstellung der Ester: a) Man destillirt das Gemenge der Säure oder ihres Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure. b) Oder (bei schwer flüchtigen Estern) man löst die Säure oder ihre Salze in überschüssigem Alkohol, oder den Alkohol in der Säure, leitet unter Erwärmen HCl-Gas ein, oder fügt Schwefelsäure hinzu, und fällt mittelst Wasser den Ester. c) Die Nitrile der Säuren können unmittelbar in Ester übergeführt werden, indem man sie in Alkohol löst und HCl einleitet oder mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhitzt (S. 263).

Ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung, welche für die chemische Dynamik von Bedeutung sind, wurden von Berthelot angestellt. Von der einfachen Annahme ausgehend, dass die Mengen Alkohol und Säure, welche sich in der Zeiteinheit verbinden (die Schnelligkeit der Reaction), proportional sind dem Product der reagirenden Massen, deren Menge beständig abnimmt, stellt Berthelot eine Formel auf, nach welcher die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Zeitmomente und der Grenzwerth berechnet werden kann. Eine ähnliche Formel ist von van t'Hoff abgeleitet worden (B. **10**, 669); dieselbe gilt nach Guldberg-Waage und Thomsem für alle begrenzten Reactionen (B. **10**, 1023). Eine Zusammenstellung der verschiedenen bezüglichen Berechnungen s. B. **17**, 2177; **19**, 1700. In neuerer Zeit sind diese Untersuchungen über die Esterbildung von Menschutkin auf die verschiedenen homolgen Reihen der Säuren und Alkohole ausgedehnt worden (A. **195**, **334**; **197**, 193; B. **15**, **1445**, 1572; **21**, R. 41). Danach besitzen die primären normalen Alkohole die gleiche Reactionsgeschwindigkeit mit Ausnahme des Methylalkohols, der eine grössere Reactionsfähigkeit zeigt. Die secundären Alkohole werden langsamer esterificirt und noch langsamer die tertiären Alkohole. Bei den Säuren übertrifft die Ameisensäure die Essigsäure und diese die Homologen an Anfangsgeschwindigkeit der Esterificirung, die mit wachsendem Molecül allmählich abnimmt. Die Säuren, bei welchen an der Carboxylgruppe ein primäres Alkyl steht, haben die grösste, die mit mit secundärem Alkyl eine kleinere und die mit tertiärem Alkyl die kleinste Anfangsgeschwindigkeit.

Ferner sind folgende Bildungsweisen bemerkenswerth: 2) Umsetzung von Alkylestern der Mineralsäuren mit den Salzen organischer Säuren.

a) Von Alkylhaloïden (J) mit Salzen (Ag) der Säuren:

$$C_2H_5J + CH_3COOAg = CH_3COOC_2H_5 + AgJ.$$

b) Von alkylschwefelsauren Salzen mit fettsauren Alkalisalzen:

$$SO_2\langle{}^{OC_2H_5}_{OK} + CH_3COOK = CH_3COOC_2H_5 + SO_2\langle{}^{OK}_{OK}.$$

3) Einwirkung der *Säurechloride* (S. 253) oder *Säureanhydride* (S. 256) auf Alkohole oder Alkoholate:

a. $C_2H_5OH + CH_3COCl = CH_3COOC_2H_5 + HCl.$

b. $C_2H_5OH + (CH_3CO)_2O = CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH.$

Eigenschaften. Die Ester der Fettsäuren sind meist flüssige, neutrale Flüssigkeiten, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber meist unlöslich ist. Viele derselben besitzen einen angenehmen Fruchtgeruch, werden in grösserem Maassstab technisch dargestellt und finden eine ausgedehnte Anwendung als künstliche Fruchtessenzen; durch Mengen der verschiedenen Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüche darstellen. Die höheren Fettsäureester finden sich in den natürlichen Wachsarten.

Ueber die Sdep. der Fettsäureester, ihre spec. Gew. und spec. Volume s. B. **14**, 1274; A. **218**, 337; **220**, 290, 319; **223**, 247.

Umwandlungen. 1) Durch Erhitzen mit Wasser werden die Fettsäureester theilweise in Alkohol und Säure gespalten. Schneller und vollständig findet diese Zerlegung „Verseifung" (S. 234, 249) beim Erwärmen mit Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung statt:

$$C_2H_3.O.O.C_2H_5 + KOH = C_2H_3O.OK + C_2H_5.OH.$$

Ueber die Geschwindigkeis der Verseifung durch verschiedene Basen s. A. **228**, 257; **232**, 103; B. **20**, 1634.

2) Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester werden diese in Amide verwandelt (S. 259):

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

3) Beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren werden die Ester in Säuren und Haloïdester gespalten (A. **211**, 178):

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + HJ = C_2H_3O.OH + C_2H_5J.$$

4) Bei der Einwirkung von PCl_5 wird der extraradicale Sauerstoff durch Chlor ersetzt und beide Radicale werden in Halogenverbindungen übergeführt. Ueber den Verlauf dieser Reaction vgl. *Oxalsäureester*:

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + PCl_5 = C_2H_3OCl + C_2H_5Cl + POCl_3.$$

5) Die Ester mit hohen Alkoholradicalen zerfallen beim Erhitzen oder beim Destilliren unter Druck in Fettsäuren und *Olefine* (S. 86).

Ester der Essigsäure. **Essigsäure-methylester,** *Methylacetat* $C_2H_3O_2.CH_3$, Sdep. 57,5°, sp. Gew. 0,9577 (0°), findet sich im rohen Holzgeist. Durch Chlor wird zuerst der Alkoholrest substituirt: $C_2H_3O_2.CH_2Cl$, Sdep. 150°, $C_2H_3O_2.CHCl_2$, Sdep. 148°.

Essigsäureaethylester, *Essigester* $C_2H_3O_2.C_2H_5$, Sdep. 77°, sp. Gew. 0,9238 (0°), wird aus Essigsäure, Alkohol und Schwefelsäure

technisch dargestellt; als *Aether aceticus* officinell. Er ist das Ausgangsmaterial zur Bereitung des *Acetessigesters* $CH_3.CO.CH_2CO_2C_2H_5$ (s. d.), dem einen Generator des *Antipyrins*. Durch Chlor wird ebenfalls der Alkoholrest angegriffen.

n-Propylester, Sdep. 101⁰. **Isopropylester**, Sdep. 91⁰. **n-Butylester**, Sdep. 124⁰. **Isobutylester**, Sdep. 116⁰. **Sec. Butylester**, Sdep. 111⁰. **Tert. Butylester**, Sdep. 96⁰. **n-Amylester**, Sdep. 148⁰. **n-Propylmethylcarbinolacetat** $(CH_3CH_2CH_2)(CH_3).CHOCOCH_3$, Sdep. 133⁰. **Isopropylmethylcarbinolacetat**, Sdep. 125⁰, zerfällt bei 200⁰ in Amylen und Essigsäure.

Isobutylcarbinolacetat, *Essigester des Gährungsamylalkohols*, Sdep. 140⁰, ertheilt seiner verdünnten alkoholischen Lösung den Geruch nach Birnen und findet als Birnöl (pear-oil) Anwendung.

E.-n-hexylester, Sdep. 169—170⁰, findet sich im Oel von *Heracleum giganteum*, er riecht obstartig. **E.-n-octylester**, Sdep. 207⁰, findet sich ebenfalls im Oel von *Heracleum giganteum*, riecht nach Apfelsinen. Höhere Essigsäureester s. A. **233**, 260. **Allylester**, Sdep. 90—100⁰.

Orthoessigsäureester $CH_3C(OC_2H_5)_3$, Sdep. 132⁰, entsteht beim Erwärmen von *a-Trichloraethan* oder *Methylchloroform* CH_3CCl_3 (S. 105) mit Natriumaethylat in ätherischer Lösung.

Ferner haben wir in den Additionsproducten der Aldehyde und Essigsäureanhydrid die Essigester (S. 199) der in freiem Zustand nicht existenzfähigen Glycole kennen gelernt, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann.

Bei den mehrsäurigen Alkoholen werden später stets ihre Essigester beschrieben, aus deren Verseifung man einen Rückschluss auf die Zahl der in dem Alkohol vorhandenen Hydroxylgruppen ziehen kann.

Ester der Propionsäure. **Methylester**, Sdep. 79,5⁰. **Aethylester**, Sdep. 98,8⁰. **n-Propylester**, Sdep. 122⁰. **Isobutylester**, Sdep. 137⁰. **Isoamylester**, Sdep. 160⁰, riecht ähnlich wie Ananas, vgl. A. **233**, 253.

Ester der n-Buttersäure. **Methylester**, Sdep. 102,3⁰, riecht nach Reinetten. **Aethylester**, Sdep. 120,9⁰, riecht ananasartig, wird zur künstlichen *Rumfabrikation* verwendet, seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasöl (*pineapple oil*). **n-Propylester**, Sdep. 143⁰, **Isopropylester**, Sdep. 128⁰, **Isobutylester**, Sdep. 157⁰. **Isoamylester**, Sdep. 178⁰, riecht nach Birnen. **n-Hexylester**, Sdep. 205,1, und **n-Octylester**, Sdep. 244 bis 245⁰, finden sich im Oel der Früchte von *Heracleum giganteum*, letzterer auch im Oel der reifen Früchte von *Pastinaca sativa* (A. **163**, 193; **166**, 80; **233**, 272).

Ester der Isobuttersäure. **Methylester**, Sdep. 92,3⁰. **Aethylester**, Sdep. 110⁰. **n-Propylester**, Sdep. 135⁰ (A. **218**, 334).

Ester der Valeriansäuren. **n-Aethylester**, Sdep. 144⁰ (A. **233**, 274). **Aethylester**, Sdep. 135⁰. **Isoamylester**, Sdep. 194⁰. **Methylaethylessigsäureaethylester**, Sdep. 133,5⁰ (A. **195**, 120). **Trimethylessigsäureaethylester**, Sdep. 118⁰ (A. **173**, 372).

Ester der Hexylsäuren. **n-H.-aethylester**, Sdep. 167⁰. **Isobutylessigsäure-aethylester**, Sdep. 161⁰.

n-Heptylsäureaethylester, Sdep. 187—188⁰. **n-Octylsäureaethylester**, Sdep. 207—208⁰ (A. **233**, 282). **n-Nonylsäureaethylester**, Sdep. 227—228⁰. **n-Caprin-**

säure-aethylester, Sdep. 243—245°. **n-Caprinsäure-isoamylester** siedet nicht unzersetzt bei 275—290°; Hauptbestandtheil des Weinfuselöls.

Laurinsäure-aethylester, Sdep. 269°. **Myristinsäure-aethylester**, Schmp. 10—11°, Sdep. 295°.

Wallrath und die Wachsarten.

Einige hochmoleculare Ester kommen fertig gebildet im Wallrath und in den Wachsarten vor, wie schon mehrfach bei den betreffenden Alkoholen und Säuren erwähnt wurde. Die Wachsarten unterscheiden sich von den Fetten dadurch, dass sie aus Estern hochmolecularer einsäuriger Alkohole bestehen, während die Fette aus Estern des dreisäurigen Alkohols: Glycerins bestehen. Der Wallrath gehört zu den Wachsarten.

Der **Wallrath,** *Cetaceum, Sperma Ceti,* findet sich in dem Oele der Schädelknochen der Wale, namentlich des *Physeter macrocephalus* und scheidet sich beim Stehen und Abkühlen als weisse krystallinische Masse aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Er besteht aus **Palmitinsäure-cetylester** $C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33}$, der aus heissem Alkohol in wachsglänzenden Nadeln oder Blättern krystallisirt und bei 49° schmilzt. Im Vacuum ist er unzersetzt flüchtig; unter Druck destillirt, zerfällt er in *Hexadecylen* und *Palmitinsäure.* Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt er in *Palmitinsäure* (S. 246) und *Cetylalkohol* (S. 132).

Die **Wachsarten.** Das gew. Bienenwachs besteht aus einem Gemenge von Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ mit **Palmitinsäure-myricylester** $C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$. Beim Kochen des Wachses mit Alkohol wird die Cerotinsäure: Cerin extrahirt, während der Ester: Myricin hinterbleibt (A. **224**, 225). Ueber andere Bestandtheile des Bienenwachses s. A. **235**, 106.

Das Carnaubawachs, aus den Blättern des Carnaubabaumes, schmilzt bei 83° und enthält freien Cerylalkohol und verschiedene Säureester (A. **223**, 283).

Das chinesische Wachs besteht aus **Cerotinsäure-cerylester** $C_{27}H_{53}O_2.C_{27}H_{55}$. Durch alkoholisches Kali wird es in Cerotinsäure und Cerylalkohol zerlegt.

2. Säurehaloïde oder Haloïdanhydride der Säuren.

Unter Haloïdanhydriden der Säuren oder Säurehaloïden versteht man die Verbindungen, welche durch Ersetzung des Hydroxyls der Säuren durch Halogene entstehen; sie sind die Halogenverbindungen der Säureradicale (S. 219). Man nennt sie Haloïdanhydride, weil man sie als gemischte Anhydride (S. 256) der Fettsäuren und der Halogenwasserstoffsäuren auffassen kann, entsprechend der Bildungsweise 1) der Säurechloride.

Säurechloride. 1) Aus Fettsäure und Chlorwasserstoff mit P_2O_5:

$$CH_3COOH + HCl \xrightarrow{P_2O_5} CH_3COCl + H_2O.$$

2) Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyde:

$$CH_3COH + Cl_2 = CH_3COCl + HCl.$$

Weit wichtiger ist die Bildungsweise: 3) Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Säuren oder Salze, entsprechend der Bildung der Alkylhaloïde aus den Alkoholen (S. 97):

a) $CH_3COOH + PCl_5 = CH_3COCl + POCl_3 + HCl$,

b) $3CH_3COOH + PCl_3 = 3CH_3COCl + PO_3H_3$,

c) $2CH_3.COONa + POCl_3 = 2CH_3COCl + PO_3Na + NaCl$.

Im letzteren Falle entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses von fettsaurem Salz das Anhydrid der Fettsäure (S. 256). Die Einwirkung besonders auf die Salze ist sehr heftig.

4) In ähnlicher Weise wie die Phosphorchloride wirkt auch Kohlenoxychlorid auf die freien Säuren und ihre Salze, indem Säurechloride und Säureanhydride gebildet werden, ein Verfahren, das zu fabrikmässiger Darstellung derselben Anwendung gefunden (B. **17**, 1285; **21**, 1267):

$$C_2H_3O.OH + COCl_2 = C_2H_3OCl + CO_2 + HCl.$$

5) Durch Einwirkung von Phosgen auf Zinkalkyle entstehen ebenfalls Säurechloride (S. 235).

Geschichte. Das erste Säurechlorid erhielten Liebig und Wöhler 1832 beim Behandeln von *Benzaldehyd* C_6H_5COH mit Chlor, es war das Benzoylchlorid C_6H_5COCl, das Chlorid der einfachsten aromatischen Säure, der Benzoësäure. 1846 entdeckte Cahours die Bildungsweise aromatischer Säurechloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monocarbonsäuren. 1851 stellte Gerhardt (A. **87**, 63) durch Behandlung von Natriumacetat mit Phosphoroxychlorid zuerst das Acetylchlorid dar.

Säurebromide. 1) In ähnlicher Weise wie die Chlorverbindungen des Phosphors wirken seine Bromverbindungen auf die Fettsäuren oder ihre Salze. Anstatt fertigem Bromphosphor kann man auch ein Gemenge von Phosphor (amorphem) und Brom zur Anwendung bringen.

2) Eine sehr merkwürdige Reaction führt von einigen Bromderivaten des Aethylens zu Bromiden gebromter Essigsäuren durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, wobei eine intramoleculare Atomverschiebung (S. 44) stattfindet (B. **13**, 1980; **21**, 3356):

uns. Dibromaethylen $CH_2{=}CBr_2 \xrightarrow{O} CH_2Br.COBr$ Bromacetylbromid

Tribromaethylen $CHBr{=}CBr_2 \xrightarrow{O} CHBr_2.COBr$ Dibromacetylbromid.

Säurejodide. Die Jodide der Säureradicale können nicht aus den Säuren, wohl aber aus den Säureanhydriden, durch Einwirkung von Jodphosphor, sowie aus Säurechloriden mit Jodcalcium gewonnen werden.

Säurefluoride. Acetylfluorid, ein Phosgen-ähnlich riechendes Gas, entsteht aus Acetylchlorid mit AgFl oder $AsFl_3$ (B. **25**, R. 502).

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Haloïdanhydride der Säuren sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche an

der Luft rauchen. Sie sind schwerer als Wasser, sinken darin unter und zersetzen sich damit 1) schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Carbonsäuren* und Halogenwasserstoffsäuren. Die Reaction ist um so energischer, je leichter die entsprechende Säure in Wasser löslich ist.

Aehnlich reagiren die Säurechloride auf viele andere Körper. 2) Mit den Alkoholen oder den Alkoholaten bilden sie die zusammengesetzten Aether oder *Ester* (S. 251). 3) Bei der Einwirkung auf Salze oder die freien Monocarbonsäuren entstehen die *Anhydride der Säuren* (S. 256). 4) Mit Ammoniak entstehen die *Säureamide* (S. 259) u. s. w.

5) Durch Natriumamalgam, oder besser Natrium und Alkohol können die Säurechloride in *Aldehyde* und *Alkohole* übergeführt werden (S. 115, 187). 6) Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride entstehen *Ketone* und *tertiäre Alkohole* (S. 206, 116). 7) Durch Einwirkung von Cyansilber gehen sie in die sog. *Säurecyanide* über, die als Nitrile der α-Ketoncarbonsäuren im Anschluss an diese Säuren beschrieben werden. 8) Di- und Polycarbonsäuren (s. d.), welche die Fähigkeit haben Anhydride zu bilden, gehen bei der Behandlung mit Säurechloriden, besonders Acetylchlorid, in ihre Anhydride über.

Acetylchlorid [*Aethanoylchlorid*] CH_3COCl, Sdep. 55°. Es entsteht nach der allgemeinen Bildungsweise der Säurechloride und wird dargestellt durch Einwirkung von PCl_3 (2 Th.) auf Essigsäure (3 Th.) oder von $POCl_3$ (2 Mol.) auf Essigsäure (3 Mol.), so lange noch Salzsäure entweicht, und dann destillirt (A. **175**, 378). Zur Reinigung destillirt man das Chloracetyl nochmals über wenig trocknes Natriumacetat. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom sp. Gew. 1,130 (0°). Mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch. Umwandlungen s. o. Durch Chlor wird es in Chlorsubstitutionsproducte übergeführt, in Chloride der Chloressigsäuren (S. 270).

Acetylbromid, Sdep. 81°. **Acetyljodid**, Sdep. 108°. **Propionylchlorid** CH_3CH_2COCl, Sdep. 80°. **P.-bromid**, Sdep. 104°. **P.-jodid**, Sdep. 127°. **n-Butyrylchlorid** $CH_3(CH_2)_2COCl$, Sdep. 101°. **n-B.-bromid**, Sdep. 128°. **n-B.-jodid**, Sdep. 146—148°. **Isobutyrylchlorid** $(CH_3)_2CHCOCl$, Sdep. 92°. **Isob.-bromid**, Sdep. 116—118°. **Isovalerylchlorid** $(CH_3)_2CHCH_2COCl$, Sdep. 113,5—114,5°. **Isov.-bromid**, Sdep. 143°. **Isov.-jodid**, Sdep. 168°. **Trimethylessigsäurechlorid** $(CH_3)_3C.COCl$, Sdep. 105—106°. **n-Capronsäurechlorid** $CH_3(CH_2)_4COCl$, Sdep. 151—153°. **Diaethylacetylchlorid** $(C_2H_5)_2CHCOCl$, Sdep. 134—137°. **Dimethylaethylessigsäurechlorid** $(CH_3)_2(C_2H_5)C.COCl$, Sdep. 132°.

Ueber die Chloride höherer Fettsäuren s. B. **17**, 1378; **19**, 2982; **23**, 2384.

3. Säureanhydride.

Die Säureanhydride sind die Oxyde der Säureradicale. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradicale durch ein Sauerstoffatom verbunden; sie entsprechen den Oxyden der einwerthigen Alkoholradicale — den Aethern.

Die einfachen Anhydride, welche zwei gleiche Radicale enthalten, sind meist unzersetzt destillirbar, während die gemischten Anhydride, mit zwei verschiedenen Radicalen, bei der Destillation in zwei einfache Anhydride zerfallen:

$$2\begin{matrix}C_2H_3O\\C_5H_9O\end{matrix}\!\!>O = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\!\!>O.$$

Man scheidet sie daher aus dem Reactionsproduct nicht durch Destillation, sondern durch Extraction mit Aether ab.

Bildungsweisen. 1a) Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die wasserfreien Salze, namentlich die Alkalisalze der Säuren:

$$C_2H_3.O.OK + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>O + KCl.$$

1b) Die Anhydride der höheren Fettsäuren können auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf letztere gewonnen werden (B. **10**, 1881).

2) Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf die trockenen Alkalisalze der Säuren (4 Mol.). Das zunächst gebildete Säurechlorid wirkt sogleich auf überschüssiges Salz ein wie bei Bildungsweise 1:

I. Phase: $2C_2H_3O.OK + POCl_3 = 2C_2H_3O.Cl + PO_3K + KCl.$
II. Phase: $C_2H_3O.OK + C_2H_3OCl = (C_2H_3O)_2O + KCl.$

3) Aehnlich wie $POCl_3$ wirkt auch Phosgen $COCl_2$, wobei zugleich Säurechloride gebildet werden (S. 254).

4) Eine directe Umwandlung der Säurechloride in Säureanhydride erfolgt bei ihrer Einwirkung auf wasserfreie Oxalsäure (A. **226**, 14):

$$2C_2H_3OCl + C_2O_4H_2 = (C_2H_3O)_2O + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Geschichte. Die Säureanhydride wurden 1851 von Charles Gerhardt entdeckt. Auf die Bedeutung dieser Entdeckung für die *Typentheorie* wurde schon in der Einleitung hingewiesen (S. 23).

Eigenschaften und Verhalten. Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper von neutraler Reaction, die in Aether löslich sind. Ihr Siedepunkt liegt höher als derjenige der zugehörigen Säure. 1) Durch Wasseraufnahme gehen sie in die freien Säuren über:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH.$$

2) Mit Alkoholen bilden sie Ester:

$$(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH.$$

3) Mit NH_3 und primären und secundären Aminen geben sie Amide und Ammoniumsalze:

$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 = CH_3CONH_2 + CH_3COONH_4.$$

4) Mit HCl, HBr, HJ erhitzt zerfallen sie in Säurehaloïde und freie Säure: $(CH_3CO)_2O + HCl = CH_3COCl + CH_3COOH$.

5) Durch Cl_2 werden sie in Säurechloride und gechlorte Säuren verwandelt: $(CH_3CO)_2O + Cl_2 = CH_3COCl + Cl.CH_2.COOH$.

6) Durch Natriumamalgam werden die Anhydride in Aldehyde und primäre Alkohole umgewandelt.

7) An Aldehyde addiren sich die Anhydride zu Estern (S. 190).

Essigsäureanhydrid [*Aethansäureanhydrid*] $(CH_3CO)_2O$, Sdep. 137°, ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,073 (20°).

Man stellt es durch Destillation eines Gemenges von wasserfreiem Natriumacetat (3 Th.) mit $POCl_3$ (1 Th.), oder des Reactionsproductes von gleichen Theilen Acetylchlorid und Natriumacetat dar.

Propionsäureanhydrid $(C_3H_5O)_2O$, Sdep. 168°. **Buttersäureanhydrid**, Sdep. 191—193°. **Isobuttersäureanhydrid**, Sdep. 181,5°. **n-Capronsäureanhydrid** siedet bei 241—243° unt. Zers. **Oenanthsäureanhydrid** siedet bei 255—258° unt. Zers. **Pelargonsäureanhydrid**, Schmp. +5°. **Palmitinsäureanhydrid**, Schmp. 64°.

4. Säurehyperoxyde.

Die Hyperoxyde der Säureradicale entstehen beim Erwärmen der Chloride oder der Anhydride in ätherischer Lösung mit Baryumhyperoxyd (Brodie, Pogg. **121**, 382):

$$2C_2H_3O.Cl + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + BaCl_2.$$

Acetylhyperoxyd ist eine dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es ist sehr unbeständig, wirkt stark oxydirend, scheidet Jod aus KJ Lösung aus und entfärbt Indigolösung. Im Sonnenlicht wird es zersetzt; beim Erwärmen explodirt es heftig. Durch Barytwasser wird es zerlegt, unter Bildung von Baryumacetat und Baryumhyperoxyd.

5. Thiosäuren.

Denkt man sich den Sauerstoff einer Monocarbonsäure durch Schwefel ersetzt, so sind drei Fälle möglich:

1) R'.CO.SH Thiosäuren [*Thiolsäuren*].
2) R'.CS.OH Thionsäuren.
3) R'.CS.SH Dithionsäuren [*Thionthiolsäuren*].

Aliphatische Säuren nur der ersten Art sind bekannt. Die erste Thiosäure, die Thiacetsäure CH_3COSH, ist von Kekulé (A. **90**, 309) durch Einwirkung von *Phosphorpentasulfid* auf Essigsäure erhalten worden:

$$5C_2H_3O.OH + P_2S_5 = 5C_2H_3O.SH + P_2O_5.$$

In analoger Weise werden aus den Säureanhydriden durch Phosphorsulfid die Thioanhydride gebildet. Die Thiosäuren entstehen auch durch Einwirkung der Säurechloride auf Kaliumsulfhydrat.

Die widerlich riechenden Thiosäuren entsprechen den Thioalkoholen oder Mercaptanen (S. 147), ihre Sulfanhydride den Säureanhydriden und den einfachen Sulfiden, ihre Disulfide den Hyperoxyden und Alkyldisulfiden:

$CH_3.CH_2SH$	CH_3COSH	CH_3COOH
Aethylmercaptan	Thiacetsäure	Essigsäure
$(CH_3CH_2)_2S$	$(CH_3CO)_2S$	$(CH_3CO)_2O$
Aethylsulfid	Thiacetsäureanhydrid	Essigsäureanhydrid
$(CH_3CH_2)_2S_2$	$(CH_3CO)_2S_2$	$(CH_3CO)_2O_2$
Aethyldisulfid	Acetyldisulfid	Acetylhyperoxyd.

Die Ester der Thiosäuren entstehen aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkylhaloïden, und durch Umsetzung von Säurechloriden mit Mercaptanen oder Mercaptiden. Ferner werden sie durch Zersetzung der alkylirten Isothioacetanilide mittelst verdünnter Salzsäure gebildet:

$$CH_3.C\begin{matrix}\diagup S.C_2H_5 \\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix} + H_2O = CH_3.CO.S.C_2H_5 + NH_2.C_6H_5$$

Aethylisothioacetanilid   Thioessigsäureester   Anilin.

Durch conc. Kalilauge werden die Ester in Fettsäuren und Mercaptane gespalten.

Thiacetsäure, *Thioessigsäure* [*Aethanthiolsäure*] CH_3COSH ist eine farblose, bei 93° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,074 bei 10°. Sie riecht nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff, und ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Das Bleisalz $(C_2H_3O.S)_2Pb$ krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelblei. Der Aethylester $C_2H_3O.S.C_2H_5$ siedet bei 115°.

Acetylsulfid $(C_2H_3O)_2S$ ist ein schweres, in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei 157° siedet. Durch Wasser wird es allmählich in Essigsäure und Thioessigsäure zerlegt (B. **24**, 3548, 4251).

Acetyldisulfid $(C_2H_3O)_2S_2$ entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumdisulfid oder von Jod auf die Salze der Thiosäure.

6. Säureamide.

Die Säureamide entsprechen den Alkylaminen. Der Wasserstoff des Ammoniaks kann durch Säureradicale vertreten werden unter Bildung primärer, secundärer und tertiärer Säureamide:

$CH_3CO.NH_2$	$(CH_3CO)_2NH$	$(CH_3CO)_3N$
Acetamid (primär)	Diacetamid (secundär)	Triacetamid (tertiär).

Neuerdings wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass die Constitution der primären Säureamide durch die Formel $R'.C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NH\end{matrix}$ auszudrücken sei (vgl. Benzamid), von der sich die Imidoäther (S. 265) ableiten.

Ebenso wie im Ammoniak kann auch der Wasserstoff der primären und secundären Alkylamine durch Säurereste vertreten werden, wodurch gemischte Amide entstehen.

Allgemeine Bildungsweisen. 1) Durch trockene Destillation, besser durch Erhitzen auf etwa 230° (B. **15**, 979) der Ammoniumsalze der Fettsäuren (Kündig, 1858). (Zuerst wurde diese Methode 1830 von Dumas bei dem Ammoniumoxalat zur Anwendung gebracht und so *Oxamid* (s. d.) erhalten):

$$CH_3CO.ONH_4 = CH_3CONH_2 + H_2O$$

Ammoniumacetat   Acetamid.

Anstatt der Ammoniumsalze kann man auch ein Gemenge von Natriumsalz und Chlorammonium anwenden. Ueber die Geschwindigkeit und Grenzen der Säureamidbildung s. B. **17**, 848.

2) Durch Einwirkung von Ammoniak und primären und secundären Aminen auf Ester (1834 erhielt Liebig auf diese Weise aus Oxaläther: Oxamid):

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$
$$CH_3COOC_2H_5 + NH_2C_2H_5 = CH_3CONHC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Die Reaction findet besonders bei in Wasser löslicheren Estern schon in der Kälte statt, sonst erhitzt man mit wässerigem oder besser alkoholischem Ammoniak. Die Reaction gehört zu den sog. umkehrbaren, indem durch Einwirkung von Alkoholen auf Säureamide: Ester und Ammoniak gebildet werden (B. **22**, 24).

3) Durch Einwirkung a) der Säurehaloïde, b) der Säureanhydride auf Ammoniak, primäre und secundäre Alkylamine. (Dieses Verfahren wurde zuerst von Liebig und Wöhler 1832 verwendet, um aus Benzoylchlorid das Amid der Benzoësäure darzustellen.)

3a) $$CH_3COCl + 2NH_3 = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3CONH_2} + NH_4Cl$$
$$CH_3COCl + 2NH_2C_2H_5 = \underset{\text{Aethylacetamid}}{CH_3CONH.C_2H_5} + N(C_2H_5)H_3Cl$$
$$CH_3COCl + 2NH(C_2H_5)_2 = \underset{\text{Diaethylacetamid.}}{CH_3CON(C_2H_5)_2} + N(C_2H_5)_2H_2Cl$$

Die Reaction eignet sich besonders für die Gewinnung der Amide der höheren Fettsäuren (B. **15**, 1728).

3b) $$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 = CH_3CONH_2 + CH_3CO_2NH_4$$
$$(CH_3CO)_2O + 2NH_2C_2H_5 = CH_3CONHC_2H_5 + CH_3CO_2NH_3C_2H_5.$$

4) Durch Addition von Wasser zu den Säurenitrilen (S. 263):

$$CH_3CN + H_2O\ (180^0) = CH_3CONH_2.$$

Die Anlagerung von Wasser an das Alkylcyanid erfolgt häufig durch Einwirkung conc. Salzsäure in der Kälte oder durch Mengen des Nitrils mit Eisessig und conc. Schwefelsäure (B. **10**, 1061). Auch durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung werden die Nitrile unter Entwicklung von Sauerstoff in Amide verwandelt (B. **18**, 355).

5) Durch Destillation der Fettsäuren mit Rhodankalium:

$$2C_2H_3O.OH + CN.SK = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O.OK + COS.$$

Zweckmässiger ist es, das Gemenge blos zu erhitzen (B. **16**, 2291; **15**, 978). Zur Darstellung von Acetamid kocht man einige Tage lang Eisessig und Rhodanammonium. Die aromatischen Säuren geben bei dieser Reaction Nitrile.

6) Durch Einwirkung von Fettsäuren auf *Carbylamine* (S. 233):

$$2CH_3COOH + C{:}N.CH_3 = \underset{\text{Methylformamid.}}{HCONHCH_3} + (CH_3CO)_2O.$$

7) Durch Einwirkung von Fettsäuren auf *Isocyansäureester* (s d.):

$$CH_3COOH + CON.C_2H_5 = CH_3CONHC_2H_5 + CO_2.$$

Secundäre und **tertiäre Amide** gewinnt man 1) durch Erhitzen der primären Säureamide (B. **23**, 2394), Alkylcyanide oder Säurenitrile mit Säureanhydriden oder Fettsäuren auf 200⁰:

$$CH_3CONH_2 + (CH_3CO)_2O = (CH_3CO)_2NH + CH_3COOH$$

$$CH_3CN + CH_3COOH = \underset{\text{Diacetamid}}{(CH_3CO)_2NH}$$

$$CH_3CN + (CH_3CO)_2O = \underset{\text{Triacetamid.}}{(CH_3CO)_3N}$$

2) Die secundären Amide entstehen auch durch Erhitzen der primären Amide mit trockenem Chlorwasserstoff:

$$2C_2H_3O.NH_2 + HCl = \underset{\text{Diacetamid.}}{(C_2H_3O)_2NH} + NH_4Cl$$

3) Gemischte secundäre Amide entstehen ferner bei der Zusammenwirkung der *Isocyansäureester* mit Säureanhydriden:

$$CO:N.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = \underset{\text{Aethyldiacetamid.}}{(C_2H_3O)_2N.C_2H_5} + CO_2$$

Eigenschaften und Verhalten. Die Amide der Fettsäuren sind meist feste, krystallinische Körper, die sich in Alkohol und Aether lösen. Die niederen Glieder sind auch in Wasser löslich und destilliren unzersetzt. Da sie die basische Amidgruppe enthalten, so vermögen sie direct mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden: wie $C_2H_3O.NH_2.NO_3H$ und $(CH_3CO.NH_2)_2.HCl$, welche indessen wenig beständig sind, indem durch das Säureradical die basische Natur der Amidgruppe stark abgeschwächt ist. Andrerseits hat durch das Säureradical die Amidgruppe die Fähigkeit erlangt, ein Wasserstoffatom gegen Metalle, z. B. Quecksilber oder Natrium (B. **23**, 3037), auszutauschen und so Metallverbindungen zu geben, wie Quecksilberacetamid $(CH_3.CO.NH)_2Hg$, welche den Salzen der Isocyansäure CO:NH und der Imide zweibasischer Säuren zu vergleichen sind.

Die Bindung der Amidgruppe mit der Gruppe CO in den Säureradicalen ist nur eine schwache im Vergleich zu der Bindung mit den Alkylen in den Aminen (S. 163). Die Säureamide gehen daher leicht unter Wasseraufnahme in Ammoniumsalze oder Säuren und Ammoniak über. Es findet dies schon 1) beim Erhitzen mit *Wasser* statt, leichter beim Kochen mit *Alkalien* oder *Säuren*, eine Reaction, die man häufig auch als Verseifung (S. 234) bezeichnet:

$$CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CO.OH + NH_3.$$

2) Aehnlich den primären Aminen werden auch die primären Amide durch salpetrige Säure zersetzt (S. 165):

$$C_2H_3O.NH_2 + NO_2H = C_2H_3O.OH + N_2 + H_2O.$$

3) Bei der Einwirkung von Brom und Alkalilauge auf die primären Säureamide entstehen Bromamide (B. **15**, 407, 752):

$$C_2H_3O.NH_2 + Br_2 = C_2H_3O.NHBr + HBr,$$

welche weiter Amine bilden (S. 163). 4) Beim Erwärmen mit Phos-

phorsäureanhydrid oder mit Phosphorchlorid verlieren sie ein Molecül Wasser und gehen in *Nitrile* oder *Alkylcyanide* über:

$$CH_3.CO.NH_2 = CH_3.CN + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid findet hierbei zunächst ein Ersatz des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt; die so gebildeten Amidchloride (S. 264), wie $CH_3.CCl_2.NH_2$, verlieren zwei Molecüle ClH unter Bildung von Nitrilen.

Formamid $H.CO.NH_2$ s. S. 224.

Acetamid, *Essigsäureamid* [*Aethanamid*] $CH_3.CO.NH_2$, Schmp. 82°, Sdep. 222°, krystallisirt in langen Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Um die Bildungsweisen und das Verhalten der Säureamide zu erläutern, wurde stets Acetamid als Beispiel gewählt, dasselbe wurde 1847 von Dumas, Leblanc und Malaguti durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigester zuerst erhalten.

Acet-methylamid $CH_3CONHCH_3$, Schmp. 28°, Sdep. 206°. **Acet-dimethylamid** $CH_3CON(CH_3)_2$, Sdep. 165,5°. **Acet-aethylamid**, Sdep. 205°. **Acet-diaethylamid**, Sdep. 185—186°.

Diacetamid $(CH_3CO)_2NH$, Schmp. 77°, Sdep. 222,5—223,5°, ist in Wasser leicht löslich (B. **23**, 2395), Darstellung s. S. 260. **Methyldiacetamid** $(CH_3CO)_2N.CH_3$, Sdep. 192°. **Aethyl-diacetamid**, Sdep. 185—192°.

Triacetamid $(CH_3CO)_3N$, Schmp. 78—79°, Darstellung s. S. 260.

Acetchloramid $CH_3CONHCl$, Schmp. 110°. **Acetbromamid** $CH_3CO NHBr + H_2O$, grosse Tafeln, schmilzt wasserfrei bei 108° (B. **15**, 410).

Höhere homologe primäre Säureamide.

Propionamid, Schmp. 79°, Sdep. 213°. **n-Butyramid**, Schmp. 115°, Sdep. 216°. **Isobutyramid**, Schmp. 128°, Sdep. 216—220°. **n-Valeramid**, Schmp. 114—116°. **Trimethylacetamid**, Schmp. 153—154°, Sdep. 212°. **n-Capronamid**, Schmp. 100°, Sdep. 255°. **Methyl-n-propylacetamid**, Schmp. 95°. **Methyl-isopropylacetamid**, Schmp. 129°. **Isobutyl-acetamid**, Schmp. 120°. **Diaethyl-acetamid**, Schmp. 105°, Sdep. 230—235°. **Oenanthsäureamid**, Schmp. 95°, Sdep. 250—258°. **n-Caprylsäureamid**, Schmp. 105—106°. **Pelargonsäureamid**, Schmp. 92—93°. **n-Caprinsäureamid**, Schmp. 98°. **Laurinsäureamid**, Schmp. 102°, Sdep. 199—200° (12,5 mm). **Tridecylamid**, Schmp. 98,5°. **Myristinsäureamid**, Schmp. 102°, Sdep. 217° (12 mm). **Palmitinsäureamid**, Schmp. 106°, Sdep. 235—236° (12 mm). **Stearinsäureamid**, Schmp. 108,5—109°, Sdep. 250—251° (12 mm) (B. **15**, 977, 1729; **19**, 1433; **24**, 2781; **26**, 2840).

7. Fettsäurenitrile oder Alkylcyanide.

Unter Fettsäurenitrilen versteht man Verbindungen, in denen ein mit einer Alkylgruppe verbundenes Kohlenstoffatom $R'.C\equiv$ — ein in jeder Fettsäure enthaltener Rest — die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt, z. B. $CH_3C\equiv N$ Acetonitril. In den *Nitrilbasen* ist das Stickstoffatom zwar ebenfalls mit drei Valenzen

an Kohlenstoff gebunden, aber an drei verschiedene Kohlenstoffatome dreier Alkylreste.

Man bezeichnet die Fettsäurenitrile auch als Alkylcyanide, weil man sie als Alkyläther des Cyanwasserstoffs H.C≡N auffassen kann.

Als Zwischenglieder beim Aufbau der Fettsäuren aus den Alkoholen (S. 247) beanspruchen die Fettsäurenitrile oder Alkylcyanide eine ganz besondere Bedeutung.

Sie entstehen nach folgenden allgemeinen Bildungsweisen: 1) Kernsynthetisch aus den Alkoholen a) durch Erhitzen der Alkylhaloïde mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 100°; b) durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium (daher die Bezeichnung Alkylcyanide):

1a) $C_2H_5J + CNK = C_2H_5.CN + KJ$;

1b) $SO_4\langle^{C_2H_5}_{K} + CNK = C_2H_5.CN + SO_4K_2$.

Bei der ersten Reaction bilden sich zugleich in geringer Menge Isocyanide (S. 233). Zu ihrer Entfernung schüttelt man des Destillat mit wässeriger Salzsäure, wodurch die Isonitrile in Ameisensäure und primäre Amine umgewandelt werden, bis der widerliche Geruch der Isocyanide verschwunden ist, neutralisirt dann mit Soda und entwässert die Nitrile mit Chlorcalcium.

2) Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln (daher die Bezeichnung: Säurenitrile):

$$\underset{\text{Essigsaures Ammonium}}{CH_3.CO.O.NH_4} - 2H_2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{CH_3.CN}$$

Hierbei entsteht als Zwischenproduct das entsprechende Säureamid. Man kann 3) die Nitrile auch aus den Säureamiden durch Entziehung von Wasser bereiten beim Erhitzen mit CaO, P_2O_5 (S. 260), P_2S_5 oder mit Phosphorchlorid (vgl. Amidchloride, S. 264):

$$CH_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CH_3.CN + POCl_3 + 2HCl$$

$$5CH_3.CO.NH_2 + P_2S_5 = 5CH_3.CN + P_2O_5 + 5H_2S.$$

4) Aus den primären Aminen (S. 163) mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen durch Einwirkung von Brom und Alkalilauge:

$$C_7H_{15}CH_2NH_2 + 2Br_2 + 2KOH = C_7H_{15}CH_2NBr_2 + 2KBr + 2H_2O$$

$$C_7H_{15}CH_2NBr_2 + 2KOH = C_7H_{15}CN + 2KBr + 2H_2O.$$

Da man die primären Amine durch Brom und Alkalilauge aus den um ein Kohlenstoff reicheren Säureamiden gewinnen kann, so gestatten diese Reactionen den Abbau der Fettsäuren (S. 247).

5) Aus Aldoximen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid:

$$CH_3CH{=}N.OH + (CH_3CO)_2O = CH_3C{\equiv}N + 2CH_3COOH.$$

Fertig gebildet finden sich verschiedene Nitrile im Knochenöle.

Geschichte. 1834 entdeckte Pelouze (A. **10**, 249) das Propionitril durch Destillation von aethylschwefelsaurem Baryum und Cyankalium. 1847 erhielt Dumas das Acetonitril durch Destillation von Ammoniumacetat für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid, sowie von Acetamid (S. 261) mit Phosphorpentoxyd. Dumas, Malaguti und Leblanc (A. **64**, 334) einer- und Frankland und Kolbe (A. **65**, 269, 288, 299) andrerseits lehrten 1847 die Fettsäurenitrile in die entsprechenden Fettsäuren mit Alkalilauge oder verdünnten Säuren umwandeln und zeigten damit, welche Bedeutung die Säurenitrile für die synthetische organische Chemie besitzen.

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrile sind in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, die unzersetzt destilliren und neutral reagiren.

Ihre Reactionen beruhen auf der leichten Lösung der dreifachen Stickstoff-Kohlenstoffbindung, es sind meist Additionsreactionen. **Die Fettsäurenitrile sind als ungesättigte Verbindungen aufzufassen**, in demselben Sinne wie die Aldehyde und Ketone (S. 28, 186). Sie unterscheiden sich von der Blausäure, dem Nitril der Ameisensäure, durch ihren neutralen Charakter. Soweit die Umwandlungen der C≡N Gruppe in Betracht kommen, ist ihr Verhalten dem der Blausäure (S. 225), dem Nitril der Ameisensäure, sehr ähnlich.

1) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in primäre Amine (S. 162) umgewandelt (Mendius).

Am zweckmässigsten führt man die Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung aus (B. **22**, 812).

2) Mit Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich die Nitrile zu Amid- und Imidhaloïden (S. 264).

3) Sie vereinigen sich mit Wasser unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure und gehen in Säureamide (S. 259) über. Erhitzt man sie mit Wasser auf 100°, so nehmen die zuerst gebildeten Säureamide ein zweites Molecül Wasser auf, um sich in Fettsäure und Ammoniak umzuwandeln. Leichter findet die Verseifung der Nitrile statt beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure). Wirken die Säuren in absolut alkoholischer Lösung auf die Nitrile, so entstehen Ester.

4) Mit Schwefelwasserstoff vereinigen sie sich zu Thiamiden (S. 265).

5) Mit Alkoholen und Salzsäure gehen sie in Imidoäther über (S. 265).

6) Mit den Fettsäuren und den Fettsäureanhydriden bilden sie secundäre und tertiäre Säureamide (S. 260).

7) Mit Ammoniak und primären Aminen vereinigen sie sich zu Amidinen (S. 265).

8) Mit Hydroxylamin entstehen Amidoxime (S. 266).

Alle diese Reactionen beruhen auf der Additionsfähigkeit der Nitrile unter Lösung der dreifachen Kohlenstoff-Stickstoffbindung.

Sehr merkwürdig ist die polymerisirende Wirkung von metallischem

Natrium auf Nitrile. In ätherischer Lösung entstehen dimoleculare Nitrile: *Imide* von *β-Ketonsäurenitrilen.*

Beim Erhitzen mit Natrium auf 150° entstehen trimoleculare Nitrile, sog. *Kyanaethine* (s. d.), *Pyrimidinderivate*:

$$2CH_3CN \longrightarrow CH_3.C(NH).CH_2.CN \quad \text{Imidoacetessigsäurenitril.}$$

$$3CH_3CN \longrightarrow \begin{array}{c} N_C(CH_3)=N \\ CH_3.\ddot{C}_CH{=\!=}\dot{C}.NH_2 \end{array} \quad \text{Kyanaethin (s. d.).}$$

Acetonitril, *Methylcyanid* [*Aethannitril*] CH_3CN, Schmp. —41°, Sdep. 81,6°, sp. Gew. 0,789 (15°), ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Man stellt es meist dar durch Erhitzen von Acetamid mit P_2O_5. Was seine Bildungsweisen, seine Geschichte und seine Umwandlungsreactionen betrifft, so vgl. den allgemeinen Theil der Fettsäurenitrile.

Höhere homologe Nitrile. Propionitril, *Aethylcyanid* [*Propannitril*] $C_2H_5.CN$, Sdep. 98°, sp. Gew. 0,801 (0°). **n-Butyronitril**, Sdep. 118,5°. **Isobutyronitril**, Sdep. 107°. **n-Valeriansäurenitril**, Sdep. 140,4°. **Isopropylacetonitril**, Sdep. 129°. **Methylaethylacetonitril**, Sdep. 125°. **Trimethylacetonitril**, Schmp. 15—16°, Sdep. 105—106°. **Isobutylacetonitril**, Sdep. 154°. **Diaethylacetonitril**, Sdep. 144—146°. **Dimethylaethylacetonitril**, Sdep. 128—130°. **n-Oenanthsäurenitril**, Sdep. 175—178°. **n-Caprylsäurenitril**, Sdep. 198—200°. **Pelargonsäurenitril**, Sdep. 214—216°. **Methyl-n-hexyl-acetonitril**, Sdep. 206°. **Lauronitril**, Sdep. 198° (100 mm). **Tridecylsäurenitril**, Sdep. 275°. **Myristinsäurenitril**, Schmp. 19°, Sdep. 226,5° (100 mm). **Palmitonitril**, Schmp. 29°, Sdep. 251,5° (100 mm). **Cetylcyanid**, Schmp. 53°. **Stearonitril**, Schmp. 41°, Sdep. 274,5° (100 mm).

Mit den Säureamiden und Säurenitrilen stehen eine Anzahl von Körperklassen in systematischen und genetischen Beziehungen, die im Anschluss an die Nitrile abzuhandeln sind.

8. Amidchloride und 9. Imidchloride (Wallach, A. 184, 1).

Die Amidchloride sind die ersten unbeständigen Einwirkungsproducte von PCl_5 auf Säureamide, sie spalten Salzsäure ab und gehen in Imidchloride über, die bei nochmaliger Abspaltung von Salzsäure Nitrile liefern:

$$CH_3C{\begin{array}{l}\nearrow NH_2\\ \searrow O\end{array}} \xrightarrow{PCl_5} CH_3C{\begin{array}{l}\nearrow NH_2\\ -Cl\\ \searrow Cl\end{array}} \xrightarrow{-HCl} CH_3C{\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow Cl\end{array}} \xrightarrow{-HCl} CH_3C{\equiv}N$$

Acetamid (Acetamidchlorid) (Acetimidchlorid) Acetonitril.

Aus den Nitrilen entstehen die Imidchloride durch Anlagerung von HCl. Noch leichter als HCl lagern sich HBr und HJ (B. 25, 2541) an Nitrile:

$$CH_3C{\begin{array}{l}\nearrow NH\\ \searrow Br\end{array}} \qquad CH_3C{\begin{array}{l}\nearrow NH_2\\ -Br\\ \searrow Br\end{array}} \qquad CH_3C{\begin{array}{l}\nearrow NH_2\\ -J\\ \searrow J\end{array}}$$

Acetimidbromid Acetamidbromid Acetamidjodid.

Ist ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch ein Alkoholradical ersetzt, so sind die Imidchloride beständiger. Beim Erwärmen aber verlieren sie theilweise Salzsäure und geben chlorhaltige Basen.

1) Die Imidchloride gehen mit Wasser wieder in die *Säureamide* zurück. Das Chloratom der Imidchloride ist so reactionsfähig wie das

Chloratom der Säurechloride. 2) Durch Einwirkung von Ammoniak, primären und secundären Aminen entstehen *Amidine* (s. u.). 3) Durch Einwirkung von H_2S werden *Thioamide* gebildet.

10. Imidoäther[1]) (Pinner, B. **16**, 353, 1654; **17**, 184, 2002).

Die Imidoäther sind als Ester der Imidosäuren $R'.C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}}$ aufzufassen, eine Formel, die man in neuerer Zeit für die Säureamide in Betracht zog (S. 258), vgl. auch Thioamide.

Die salzsauren Salze der Imidoäther entstehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das mit Aether verdünnte, abgekühlte Gemenge eines Nitrils (1 Mol.) und eines Alkohols (1 Mol.):

$$CH_3CN + C_2H_5OH + HCl = CH_3C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH.HCl\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix}}.$$

Formimidoäther (S. 229). **Acetimidoaethyläther,** Sdep. 94°, aus dem HCl Salz mittelst Natronlauge abgeschieden, bildet eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Mit Ammoniak und Aminen gehen die Imidoäther in *Amidine* über.

11. Thioamide. Wie für die Säureamide (S. 258), so hat man für die Thioamide zwei Formulirungsmöglichkeiten in Betracht gezogen:

$$R'.C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow O\end{smallmatrix}} \quad R'.C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow S\end{smallmatrix}} \quad \text{und} \quad R'.C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}} \;.\; R'.C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow SH\end{smallmatrix}}.$$

Die Thioamide bilden sich 1) durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Säureamide. 2) Durch Addition von *Schwefelwasserstoff* zu den *Nitrilen* (S. 263): $CH_3CN + H_2S = CH_3C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow S\end{smallmatrix}}$.

1) Die Thioamide werden leicht in Fettsäuren, H_2S und NH_3 beziehungsweise Amine gespalten. 2) Mit Chloressigester, Chloraceton und ähnlichen Verbindungen gehen sie in *Thiazol*abkömmlinge (s. d.) über. 3) Mit Ammoniak liefern sie Amidine. 4) Mit Hydroxylamin: Oxamidine.

Thioacetamid, Schmp. 108° (A. **192**, 46; B. **11**, 340). **Thiopropionamid,** Schmp. 42—43° (A. **259**, 229).

12. Amidine $R.C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}}$ (A. **184**, 121; **192**, 46). Die Amidine, welche eine Amid- und eine Imidgruppe enthalten, deren Wasserstoff durch Alkyle ersetzbar ist, können als Derivate der Säureamide betrachtet werden, in denen der Carbonylsauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt ist:

$CH_3.CO.NH_2$ Acetamid $\quad$ $CH_3.C(NH).NH_2$ Acetamidin.

Dieselben entstehen: 1) aus den Imidchloriden und Thioamiden mit NH_3 und Aminen; 2) aus Nitrilen durch Erhitzen mit Chlorammonium; 3) aus Säureamiden durch Einwirkung von HCl (B. **15**, 208):

$$2CH_3.CO.NH_2 = CH_3.C{\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}} + CH_3.CO_2H;$$

4) aus den Imidoäthern (s. o.) mittelst Ammoniak und Aminen (B. **16**, 1647; **17**, 179).

Die Amidine sind einsäurige Basen, welche in freiem Zustande sehr unbeständig sind und leicht durch Einwirkung verschiedener Reagentien Wasser aufnehmen, die Imidgruppe abspalten und die Säuren oder Säureamide zurückbilden. Mit β-Ketonsäureestern verbinden sie sich zu sog.

---

[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate von A. Pinner. 1892.

Pyrimidinen, z. B. liefern Acetamidinchlorhydrat und Acetessigester: das Dimethyloxypyrimidin, Schmp. 192° (vgl. polym. Acetonitril S. 264):

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COCH_3 \\ \dot{C}H_2COOC_2H_5\end{matrix} = CH_3C\begin{matrix}\nearrow N-C\overset{\frown}{\ } CH_3 \\ \searrow N=C__OC_2H_5\end{matrix}\!\!\!\!>CH + 2H_2O.$$

Formamidin (S. 229).

Acetamidin, *Acediamin, Aethenylamidin* $CH_3C(NH_2)NH$. Das aus dem HCl-Salz (Schmp. 163°) abgeschiedene Acetamidin reagirt stark alkalisch und zerfällt leicht in Ammoniak und Essigsäure.

13. Hydroxamsäuren $R.C\begin{matrix}\nearrow N.OH \\ \searrow OH\end{matrix}$. Durch Einwirkung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin auf die Säureamide entstehen die sog. Hydroxamsäuren, welche an Stelle des Carbonylsauerstoffs die Isonitrosogruppe enthalten (B. **22**, 2854):

$$CH_3.CO.NH_2 + NH_2.OH = CH_3.C\begin{matrix}\nearrow N.OH \\ \searrow OH\end{matrix} + NH_3.$$

Aethylhydroxamsäure.

Es sind krystallinische Verbindungen, die sich wie Säuren verhalten, und welche mit ammoniakalischer Kupferlösung Niederschläge eines Kupfersalzes geben. Durch Eisenchlorid werden sie in saurer und neutraler Lösung kirschroth gefärbt.

Aethylhydroxamsäure $CH_3.C(N.OH).OH + {}^1/_2H_2O$, Schmp. 59°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, nicht aber in Aether.

14. Nitrolsäuren $R.C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow NO_2\end{matrix}$ (S. 157). Die Nitrolsäuren sind ihrer genetischen Beziehungen zu den primären Mononitrofettkörpern wegen im Anschluss an diese Verbindungen abgehandelt worden.

15. Amidoxime oder **Oxamidine** $R.C\begin{matrix}\nearrow N.OH \\ \searrow NH_2\end{matrix}$. Dieselben können als Amidine aufgefasst werden, in denen ein H Atom der Amid- oder Imidgruppe durch Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen: durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amidine (S. 265); durch Addition von Hydroxylamin an die Nitrile (B. **17**, 2746):

$$CH_3.CN + NH_2.OH = CH_3.C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N.OH\end{matrix}$$

Acetonitril — Aethenylamidoxim;

durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (B. **19**, 1668):

$$CH_3.CS.NH_2 + NH_2.OH = CH_3.C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N.OH\end{matrix} + H_2S.$$

Die Amidoxime sind krystallinische, sehr unbeständige Körper, die leicht in Hydroxylamin und die Säureamide oder Säuren zerfallen.

Methenylamidoxim, Formamidoxim oder **Isuret** (S. 229).

Aethenylamidoxim $CH_3C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow NH_2\end{matrix}$, Schmp. 135°. **Hexenylamidoxim**, Schmp. 48°. **Heptenylamidoxim**, Schmp. 48—49° (B. **25**, R. 637). **Laurinamidoxim**, Schmp. 92—92,5°. **Myristinamidoxim**, Schmp. 97°. **Palmitinamidoxim**, Schmp. 101,5—102°. **Stearinamidoxim**, Schmp. 106—106,5° (B. **26**, 2844).

Körpern, welche ebenfalls zu den zuletzt abgehandelten Klassen von Verbindungen gehören, also zu den Imidchloriden, Imidoäthern, Thioamiden, Amidinen, Hydroxamsäuren und Amidoximen, werden

wir noch mehrmals bei den aromatischen Substanzen begegnen. Die aromatischen primären Amine, wie *Anilin*, die *Toluidine*, werden nicht nur technisch in grossem Maassstab dargestellt, sind also leichter zugänglich als die primären aliphatischen Basen, sondern sie handhaben sich auch ihrer geringen Flüchtigkeit wegen viel bequemer. Von ihnen ausgehend hat man phenylirte u. s. w. Abkömmlinge der aliphatischen Imidchloride u. s. w. erhalten. Andrerseits sind Benzoësäure und ihre Homologen sehr geeignete Ausgangsmaterialien für das Studium der Carboxylabkömmlinge einer Monocarbonsäure. Die Säure vererbt auf viele Derivate ihre Krystallisationsfähigkeit, was die Arbeit wesentlich erleichtert. So treten den aliphatischen Imidchloriden u. s. w. die entsprechenden aromatischen Verbindungen zur Seite.

Halogensubstituirte Fettsäuren.

Die Reactionen, durch welche man zu den halogensubstituirten Fettsäuren gelangt, sind theilweise dieselben, welche zu den halogensubstituirten Paraffinen führen.

1) Unmittelbare Substitution des Wasserstoffs der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffreste durch Halogene.

a) Chlor im Sonnenlicht, oder unter Zusatz von etwas Wasser und Jod, oder unter Zusatz von Schwefel (B. **25**, R. 797) oder Phosphor (B. **24**, 2209).

b) Brom im Sonnenlicht, oder unter Zusatz von Wasser im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, oder unter Zusatz von Schwefel (B. **25**, 3311) oder Phosphor (B. **24**, 2209).

c) Jod mit Jodsäure oder Bromfettsäuren mit Jodkalium.

Noch leichter als die freien Fettsäuren sind die *Säurechloride*, *Bromide* oder *Säureanhydride* der Substitution zugänglich. Lässt man Chlor oder Brom bei Gegenwart von Phosphor auf die Fettsäuren einwirken (Methode von Hell-Volhard), so entstehen Säurechloride und Bromide, die alsdann der Substitution unterliegen. Man erhält schliesslich die Halogensäurechloride oder Halogensäurebromide:

$$3CH_3.CO_2H + P + 11Br = 3CH_2Br.COBr + PO_3H + 5HBr.$$

Allein eine Substitution findet nur bei einer Monoalkyl- oder Dialkylessigsäure statt. *Trimethylessigsäure* kann so nicht chlorirt oder bromirt werden. Daher gibt das Verhalten einer Fettsäure gegen Chlor oder Brom und Phosphor darüber Aufschluss, ob eine Trialkylessigsäure vorliegt oder nicht (B. **24**, 2209).

2) Addition von Halogenwasserstoffsäuren an ungesättigte Monocarbonsäuren. Das Halogen lagert sich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe, z. B.:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H}\left\{\begin{array}{ll}\xrightarrow{HCl} CH_2ClCH_2CO_2H & \beta\text{-Chlor-}\\ \xrightarrow{HBr} CH_2BrCH_2CO_2H & \beta\text{-Brom-}\\ \xrightarrow{HJ} CH_2JCH_2CO_2H & \beta\text{-Jod-}\end{array}\right\}\text{propionsäure.}$$

3) Addition von Halogenen an ungesättigte Monocarbonsäuren.

Die Einwirkung von Chlor lässt man wo möglich in CCl_4 Lösung vor sich gehen. Brom addirt sich häufig ohne Lösungsmittel, aber auch bei Gegenwart von Wasser, CS_2, Eisessig, $CHCl_3$.

4) Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren a) auf Oxymonocarbonsäuren:

Hydracrylsre.: $CH_2(OH)CH_2CO_2H \xrightarrow[120^0]{HCl} CH_2ClCH_2CO_2H$ β-Chlorpropionsre.

Milchsäure: $CH_3CH(OH)CO_2H \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCO_2H$ α-Brompropionsre.

Glycerins.: $CH_2(OH)CH(OH)CO_2H \xrightarrow{HJ} CH_2JCH_2CO_2H$ β-Jodpropionsäure.

4b) Auf Lactone, cyclische Anhydride von γ- oder δ-Oxysäuren:

$$\begin{matrix} CH_2.CH_2 \searrow \\ \vdots \qquad\quad O \\ CH_2.CO \nearrow \end{matrix} \begin{cases} \xrightarrow{HBr} CH_2BrCH_2CH_2CO_2H \quad \gamma\text{-Brombuttersäure} \\ \xrightarrow{HJ} CH_2JCH_2CH_2CO_2H \quad \gamma\text{-Jodbuttersäure} \end{cases}$$

Butyrolacton
γ-Oxybuttersäurelacton.

5) Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen, besonders PCl_5 auf Oxymonocarbonsäuren. Man erhält das Chlorid einer gechlorten Säure und daraus mit Wasser die Säure:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3CHOH.COOH} + 2PCl_5 = \underset{\alpha\text{-Chlorpropionylchlorid.}}{CH_3CHCl.COCl} + 2POCl_3 + 2HCl$$

Ferner entstehen halogensubstituirte Fettsäuren ähnlich wie die Fettsäuren 6) durch Oxydation halogensubstituirter Alkohole (S. 127) oder Aldehyde (S. 196) mit Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat (B. 18, 3336):

αβ-Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2OH \xrightarrow{2O} CH_2Cl.CHCl.CO_2H$ αβ-Dichlorpropionsäure.

Chloral $CCl_3.CHO \xrightarrow{O} CCl_3COOH$ Trichloressigsäure

7) Aus Diazofettsäureestern (s. Glyoxylsäure) mit Halogenwasserstoff:

$$CHN_2.CO_2C_2H_5 + HCl = CH_2ClCO_2C_2H_5 + N_2.$$

8) Aus Diazofettsäureestern mit Halogenen:

$$CHN_2CO_2C_2H_5 + J_2 = CHJ_2CO_2C_2H_5 + N_2.$$

Isomerie und Nomenclatur. Structurisomere Halogenfettsäuren sind erst von der Propionsäure an möglich. Um die Stellung der Halogenatome auszudrücken, bezeichnet man das Kohlenstoffatom, an dem die Carboxylgruppe steht, mit α, die anderen Kohlenstoffatome der Reihe nach mit β, γ, δ, ε u. s. w. Die beiden Monochlorpropionsäuren unterscheidet man durch die Namen α- und β-Chlorpropionsäure, die drei isomeren Dichlorpropionsäuren als αα-, ββ-, αβ-Dichlorpropionsäure u. s. w.

Verhalten. Der saure Charakter der Fettsäuren wird durch den Eintritt substituirender Halogenatome erhöht. Nach denselben Methoden, wie aus den Fettsäuren, gewinnt man aus den halogenirten Fettsäuren: *Ester, Chloride, Anhydride, Amide, Nitrile* u. s. w.

Umwandlungen. 1) Durch nascirenden Wasserstoff werden die Halogenfettsäuren in Fettsäuren umgewandelt: Rückwärtssubstitution.

Besonders wichtig sind die Umwandlungen der Monohalogenfettsäuren, die zu den Alkoholsäuren oder Oxysäuren in demselben Verhältniss stehen wie die Halogenalkyle zu den Alkoholen. In beiden Körperklassen treten die Halogenatome unter ähnlichen Bedingungen in Reaction.

2) Durch kochendes Wasser, oder Alkalilauge, oder Alkalicarbonatlösung wird das Halogen im Allgemeinen gegen Hydroxyl ausgetauscht.

Allein bei den Monohalogenfettsäuren beeinflusst die Stellung des Halogenatoms zur Carboxylgruppe den Verlauf der Reaction wesentlich: α-Halogensäuren geben α-Oxysäuren, β-Halogensäuren spalten Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Säuren über, γ-Halogensäuren geben dagegen γ-Oxysäuren, welche leicht Lactone bilden (A. **219**, 322):

$$CH_2Cl.COOH \xrightarrow{H_2O} CH_2(OH)CO_2H$$
$$CH_2Cl.CH_2.COOH \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CH.CO_2H$$
$$CH_2Cl.CH_2.CH_2.COOH \xrightarrow{H_2O} CH_2O.CH_2CH_2.CO.$$

3) Durch Ammoniak werden die Halogenfettsäuren in Amidofettsäuren umgewandelt.

Kernsynthetische Reactionen. 4) Durch Cyankalium werden Cyanfettsäuren gebildet, *Halbnitrile zweibasischer Säuren*, die durch Salzsäure in zweibasische Säuren übergehen und im Anschluss an letztere abgehandelt werden:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} \xrightarrow{KCN} \underset{\text{Cyanessigsäure}}{CH_2{<}^{CO_2H}_{CN}} \xrightarrow{2H_2O,\,HCl} \underset{\text{Malonsäure.}}{CH_2{<}^{CO_2H}_{CO_2H}}$$

Die Monohalogensäuren vermitteln den Aufbau der Dicarbonsäuren aus den Monocarbonsäuren.

5) Aus einigen Monohalogenfettsäuren hat man mit Metallen (Ag) Dicarbonsäuren erhalten:

$$2CH_2JCH_2CO_2H + 2Ag = \underset{\text{Adipinsäure.}}{\begin{matrix}CH_2CH_2CO_2H \\ CH_2CH_2CO_2H\end{matrix}} + 2AgJ$$

6) und 7) Die Ester der Monohalogenfettsäuren hat man in den Kreis der Acetessigester- und Malonsäureester-synthesen eingeführt und auf die Weise β-Keton-dicarbonsäuren und β-Keton-tricarbonsäuren beziehungsweise Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren erhalten.

Substitutionsproducte der Essigsäure.

Chlorsubstitutionsproducte. Die Beziehungen der drei chlorsubstituirten Essigsäuren zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor (vgl. S. 127, 197):

Monochloressigsre. $CH_2Cl.CO_2H$ entspricht der *Glycolsäure* $CH_2OH.CO_2H$
Dichloressigsäure $CHCl_2CO_2H$ „ „ *Glyoxylsre.* $CHO.CO_2H$
Trichloressigsäure CCl_3CO_2H „ „ *Oxalsäure* $CO_2H.CO_2H$

Monochloressigsäure $CH_2ClCOOH$, Schmp. 62°, Sdep. 185—187°. Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu einer bei 52° schmelzenden labilen Modification, die von selbst wieder in die gewöhnliche Säure übergeht (B. **26**, R. 381). Ihr Natrium-, oder Silbersalz liefert beim Erhitzen Polyglycolid (s. d.). Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien geht sie in Oxyessigsäure oder Glycolsäure (s. d.), mit Ammoniak in Amidoessigsäure oder Glycocoll (s. d.) über.

Aethylester, Sdep. 145°. **Chlorid**, Sdep. 106°. **Bromid**, Sdep. 127°. **Amid**, Schmp. 116°, Sdep. 224—225°. **Nitril**, Sdep. 124°.

Dichloressigsäure $CHCl_2COOH$ ist flüssig und siedet bei 190 bis 191°. Sie entsteht auch beim Erwärmen von *Chloral* (S. 196) mit Cyankalium oder Ferrocyankalium und etwas Wasser; ersetzt man das Wasser durch Alkohole, so erhält man Dichloressigsäureester. Die Blausäure vermittelt bei Gegenwart von Chloral eine Zersetzung des Wassers in seine Componenten (B. **10**, 2124):

$$CCl_3CHO + H_2O + KCN = CHCl_2COOH + KCl + HCN.$$

Beim Kochen von dichloressigsaurem Silber mit wenig Wasser entsteht Glyoxylsäure (s. d.).

Methylester, Sdep. 142—144°. **Aethylester**, Sdep. 158°. **Chlorid**, Sdep. 107—108°. **Anhydrid**, Sdep. 214—216° unt. Zers. **Amid**, Schmp. 98°, Sdep. 234°. **Nitril**, Sdep. 113°.

Trichloressigsäure CCl_3COOH, Schmp. 55°, Sdep. 195°, als *acidum trichloraceticum* officinell, wurde von Dumas 1839 durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Sonnenlicht zuerst erhalten (A. **32**, 101). Ohne dass der chemische Charakter wesentlich geändert wurde, liessen sich drei Wasserstoffatome der Essigsäure durch Chlor ersetzen, eine Thatsache, auf der Dumas die sog. Typentheorie aufbaute (S. 22). Kolbe lehrte 1845 die Trichloressigsäure durch Oxydation von Chloral mit conc. Salpetersäure darstellen (A. **54**, 183) und zeigte, wie man sie synthetisch aus den Elementen gewinnen kann:

$$C + 2S \longrightarrow CS_2 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4 \xrightarrow{\text{Hitze}} \begin{matrix} CCl_2 \\ \ddot{} \\ CCl_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{Sonnenlicht}]{Cl_2,\ 2H_2O} \begin{matrix} COOH \\ | \\ CCl_3 \end{matrix}.$$

Der aus Kohlenstoff und Schwefel entstehende Schwefelkohlenstoff CS_2 geht mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 (S. 104), dieser in der Hitze in Perchloraethylen $CCl_2{=}CCl_2$ (S. 107) über, das mit Chlor und Wasser im Sonnenlicht behandelt Trichloressigsäure liefert. Damit war auch die erste Synthese der Essigsäure ausgeführt, denn schon früher hatte Melsens gelehrt, die Trichloressigsäure mittelst Kaliumamalgam in wässeriger Lösung in Essigsäure (S. 239) umzuwandeln.

Beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien zerfällt die Trichloressigsäure in Chloroform (S. 230) und kohlensaures Salz.

Methylester, Sdep. 152,5°. **Aethylester**, Sdep. 164°. **Trichloracetylchlorid**, Sdep. 118°. **Bromid**, Sdep. 143°. **Anhydrid**, Sdep. 224°. **Amid**, Schmp. 141°, Sdep. 239°. **Perchloressigsäuremethylester** $CCl_3CO_2CCl_3$, Schmp. 34°, Sdep. 192° (A. **273**, 61).

Bromsubstituirte Essigsäuren. **Monobromessigsäure** CH_2BrCO_2H, Schmp. 50—51°, Sdep. 208°. **Aethylester**, Sdep. 159°. **Chlorid**, Sdep. 134°. **Bromid** $CH_2Br.COBr$, Sdep. 150° (S. 107, 254). **Anhydrid**, Sdep. 245°. **Amid**, Schmp. 91°. **Nitril**, Sdep. 148—150°.

Dibromessigsäure $CHBr_2.CO_2H$, Schmp. 45—50°, Sdep. 232—234°. **Aethylester**, Sdep. 192°. **Bromid** $CHBr_2.COBr$ (S. 107, 254), Sdep. 194°. **Amid**, Schmp. 156°.

Tribromessigsäure CBr_3CO_2H, Schmp. 135°, Sdep. 246° unt. Zers. **Aethylester**, Sdep. 225°. **Bromid**, Sdep. 220—225°. **Amid**, Schmp. 120—121°.

Jodessigsäuren. **Monojodessigsäure** CH_2JCO_2H, Schmp. 84°. **Dijodessigsäure**, Schmp. 110°. **Trijodessigsäure**, Schmp. 150°. Die beiden letzteren Verbindungen sind aus Malonsäure mit Jodsäure erhalten worden (B. **26**, 597).

Substitutionsproducte der Propionsäure.

Die α-Monohalogenpropionsäuren enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, sind aber nur in inactiver Form bekannt, sie werden nach Bildungsweise 4a oder 5 (S. 268), die β-Monohalogenpropionsäuren aus Acrylsäure nach Bildungsweise 3 (S. 267), die β-Jodpropionsäure auch nach Bildungsweise 4a aus Glycerinsäure erhalten.

α-Chlorpropionsäure $CH_3.CHCl.CO_2H$, Sdep. 186°. **Aethylester**, Sdep. 146°. **Chlorid**, Sdep. 109—110°. **Amid**, Schmp. 80°. **Nitril**, Sdep. 121 bis 122°. **α-Brompropionsäure**, Schmp. 24,5°, Sdep. 205°. **Aethylester**, Sdep. 162°. **α-Jodpropionsäure**, dickes Oel.

β-Chlorpropionsäure $CH_2Cl.CH_2CO_2H$, Schmp. 41,5°, Sdep. 203 bis 204°. **Methylester**, Sdep. 156°. **Aethylester**, Sdep. 162°. **Chlorid**, Sdep. 143 bis 145°. **β-Brompropionsäure**, Schmp. 61,5°. **Aethylester**, Sdep. 69—70° (10 mm). **Bromid**, Sdep. 154—155°. **β-Jodpropionsäure**, Schmp. 82°. **Methylester**, Sdep. 188°. **Aethylester**, Sdep. 202°. **Amid**, Schmp. 100° (B. **21**, 24, 97).

Dihalogenpropionsäuren: αα-Säuren durch Chloriren und Bromiren von Propionsäure (B. **18**, 235); αβ-Säuren durch Addition von Chlor und Brom an Acrylsäure, durch Addition von Halogenwasserstoff an α-Halogenacrylsäuren und durch Oxydation der entsprechenden Alkohole (S. 268); ββ-Säuren durch Addition von Halogenwasserstoff an β-Halogenacrylsäuren.

αα-Dichlorpropionsäure $CH_3CCl_2CO_2H$, Sdep. 185—190°. **Aethylester**, Sdep. 156—157°. **Chlorid**, Sdep. 105—115°, aus *Brenztraubensäure* und PCl_5. **Amid**, Schmp. 116° (B. **11**, 388). **Flüssiges αα-Dichlorpropionitril**, Sdep. 105° (B. **9**, 1593). Das αα-dichlorpropionsaure Silber zersetzt sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung in *Brenztraubensäure* und αα-Dichlorpropionsäure. **αα-Dibrompropionsäure**, Schmp. 61°, Sdep. 220°. **Aethylester**, Sdep. 190°.

αβ-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$, Schmp. 50°, Sdep. 210°. **Aethylester**, Sdep. 184°. **αβ-Dibrompropionsäure** existirt in zwei Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen: die eine schmilzt bei 51°, die andere beständigere bei 64°; siedet bei 227° unt. Zers. **Aethylester**, Sdep. 211—214°.

Substitutionsproducte der Buttersäuren.

α-Chlor-n-buttersäure $CH_3CH_2CHClCO_2H$, dicke Flüssigkeit. **Aethylester**, Sdep. 156—160°. **Chlorid**, Sdep. 129—132°, aus Butyrylchlorid (A. **153**, 241). **α-Brombuttersäure**, aus Buttersäure, Sdep. 215°. **β-Chlor-n-buttersäure** $CH_3CHCl.CH_2CO_2H$, aus Allylcyanid. Aus Crotonsäure entstehen **β-Brom-n-buttersäure** und **β-Jod-n-buttersäure**, Schmp. 110° (B. **22**, R. 741). **γ-Chlor-n-buttersäure** $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$, Schmp. 10—10,5°. Aus Trimethylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ und KCN entsteht das **γ-Chlorbuttersäurenitril**, Sdep. 195—197° (B. **23**, 1771), daraus die Säure, die bei 200° in HCl und *Butyrolacton* zerfällt. Aus Butyrolacton entstehen bei der Einwirkung von HBr und HJ (S. 268): **γ-Brom-n-buttersäure**, Schmp. 33°, und **γ-Jod-n-buttersäure**, Schmp. 41° (B. **19**, R. 165).

αβ-Dichlorbuttersäure $CH_3CHCl.CHCl.CO_2H$, Schmp. 63°, und **αβ-Dibrombuttersäure**, Schmp. 85°, entstehen aus Crotonsäure (S. 278).

ααβ-Trichlorbuttersäure $CH_3CHCl.CCl_2CO_2H$, Schmp. 60°, aus *Butylchloral* (S. 197).

α-Bromisobuttersäure $(CH_3)_2CBr.CO_2H$, Schmp. 48°, Sdep. 198—200°. **α-Bromisovaleriansäure** $(CH_3)_2CHCHBrCO_2H$, Schmp. 44° (B. **21**, R. 5).

Halogensubstitutionsproducte höherer Fettsäuren. Von einigen höheren Fettsäuren wurden durch Bromiren für sich oder bei Gegenwart von Phosphor α-Monobromsäuren dargestellt (B. **25**, 486). Ferner entstehen solche Verbindungen durch Addition von Halogenwasserstoffen und Halogenen an ungesättigte Säuren.

Genau untersucht sind die Dibromadditionsproducte ungesättigter Säuren. Bei den αβ-Dibromiden wird fast immer durch Zersetzung mit Wasser die CO_2H Gruppe losgelöst unter Bildung gebromter Kohlenwasserstoffe u. s. w., während bei den βγ- und γδ-Verbindungen niemals Kohlenstoff abgespalten wird, sondern zunächst gebromte Lactone als erstes Zersetzungsproduct und aus diesen nebeneinander Oxylactone und γ-Ketonsäuren entstehen (A. **268**, 55).

B. Oelsäuren, Olefinmonocarbonsäuren $C_nH_{2n-1}CO_2H$.

Die Säuren dieser Reihe, Oelsäuren genannt, weil die Oelsäure zu ihnen gehört, unterscheiden sich von den Fettsäuren durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und stehen zu ihnen in einer ganz ähnlichen Beziehung wie die Alkohole der Allylreihe zu den Grenzalkoholen. Sie können als Derivate der Alkylene C_nH_{2n} aufgefasst werden, entstanden durch Ersatz von einem H Atom durch die Carboxylgruppe.

Einige Bildungsweisen der ungesättigten Säuren sind denen der *Fettsäuren* ähnlich, andere entsprechen den Bildungsweisen der *Olefine* (S. 83), wieder andere sind dieser Körperklasse eigenthümlich.

Aus Körpern von gleichem Kohlenstoffatomgehalt:

1) Gleich den Fettsäuren können sie durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldehyde gewonnen werden; so geben Allylalkohol und Allylaldehyd oder Acroleïn die Acrylsäure:

$CH_2:CH.CH_2.OH \longrightarrow CH_2:CH.CHO \longrightarrow CH_2:CH.CO_2H$
Allylalkohol — Acroleïn — Acrylsäure.

2) Aus den Monohalogenderivaten der Fettsäuren durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung (S. 86):

$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$ u. $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$ geben $CH_3.CH:CH.CO_2H$
α-Chlorbutters. — β-Chlorbutters. — Crotonsäure.

Besonders leicht reagiren die β-Derivate, welche zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser Halogenwasserstoff abspalten (S. 269), während die γ-Halogensäuren Oxysäuren und Lactone bilden.

3) Aehnlich spalten die αβ-Biderivate der Säuren (S. 271) leicht beide Halogenatome ab, a) entweder bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff:

$CH_2Br.CHBr.CO_2H + 2H = CH_2:CH.CO_2H + 2HBr,$
αβ-Dibrompropions. — Acrylsäure

b) oder leichter beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung, wobei die primär gebildeten Dijodverbindungen Jod abscheiden (S. 135):

$CH_2J.CHJ.CO_2H = CH_2:CH.CO_2H + J_2.$

4) Aus den Oxyfettsäuren, den Säuren der Milchsäurereihe, durch Abspaltung von Wasser, ähnlich wie die Alkylene C_nH_{2n} aus Alkoholen gebildet werden:

$CH_3.CH(OH).CO_2H$ u. $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$ geben $CH_2:CH.CO_2.H$
α-Oxypropions. — β-Oxypropions. — Acrylsäure.

Auch hierbei reagiren die β-Derivate besonders leicht, indem sie häufig schon beim Erhitzen Wasser abspalten. Bei den α-Derivaten wird dies am besten durch Einwirkung von PCl_3 auf ihre Ester bewirkt; es entstehen zunächst Ester der ungesättigten Säuren, welche dann durch Alkalien verseift werden.

5) Aus den Amidofettsäuren (S. 345) durch Abspaltung der Amidogruppe nach vorhergegangener Methylirung.

6) Durch Addition von Wasserstoff an Acetylencarbonsäuren:

Tetrolsäure $CH_3.C{:}C.CO_2H + 2H = CH_3.CH:CH.CO_2H$ Crotonsäure.

Kernsynthetische Bildungsweisen.

6) Synthetisch werden einige aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n-1}X$ durch Vermittlung der Cyanide (S. 235) gebildet; so gibt Allyljodid Allylcyanid und Crotonsäure, wobei sich die doppelte Bindung verschiebt:

$CH_2{=}CHCH_2J \longrightarrow CH_3CH{=}CHCN \longrightarrow CH_3CH{=}CHCO_2H.$

Die Ersetzbarkeit des Halogens durch CN in den Verbindungen $C_nH_{2n-1}X$ ist jedoch durch die Structur der letzteren bedingt. Während das Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$ ein Cyanid bildet, sind Chloraethylen $CH_2:CHCl$ und β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ nicht dazu befähigt.

7) Einige Säuren sind synthetisch nach der Reaction von Perkin sen. erhalten worden, welche in der Benzolklasse sehr leicht, in der Fettklasse aber nur schwierig stattfindet; dieselbe besteht in der Einwirkung von Aldehyden auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat (vergl. Zimmtsäure):

$C_6H_{13}.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_{13}.CH:CH.CO_2Na + H_2O$
Oenanthol — Nonylensäure

(A. **227**, 79). In ähnlicher Weise wirkt auch Brenztraubensäure auf Natriumacetat, unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Crotonsäure (B. **18**, 987).

Bildungsweisen, die auf dem Abbau längerer Kohlenstoffketten beruhen:

8) Spaltung von *ungesättigten β-Ketonsäuren*, die man synthetisch aus Acetessigester durch Einführung ungesättigter Radicale gewinnt: Aus *Allylacetessigester* ist die Allylessigsäure erhalten worden (S. 280).

9) Spaltung *ungesättigter Malonsäuren*, welche die zwei Carboxyle an ein C Atom gebunden enthalten (S. 278):

$$CH_3.CH:C(CO_2H)_2 = CH_3.CH:CH.CO_2H + CO_2$$
Aethylidenmalonsäure — Crotonsäure.

10) Ferner werden ungesättigte βγ-Säuren durch Destillation von alkylirten Paraconsäuren gebildet (B. **23**, R. 91).

$$CH_3.CH.CH(CO_2H).CH_2COO = CH_3CH:CH.CH_2.CO_2H + CO_2$$
Methyl-paraconsäure — Aethylidenpropionsäure.

Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe CH_2:CHCOOH, der Acrylsäure, ist keine isomere Form denkbar und bekannt. Von dem zweiten Glied der Reihe sind drei structurisomere Formen denkbar mit offener Kohlenstoffkette:

1) $CH_3-CH=CH-CO_2H$ 2) $CH_2=CH.CH_2.CO_2H$ 3) $CH_2=C<^{CO_2H}_{CH_3}$.

In der That kennt man drei Crotonsäuren: die gewöhnliche feste Crotonsäure, die Isocrotonsäure und die Methacrylsäure. Man schrieb früher der Isocrotonsäure die Formel 2 zu. Es spricht aber vieles dafür, dass beiden Säuren: der gewöhnlichen, festen Crotonsäure und der Isocrotonsäure, dieselbe Structurformel **1** zukommt. Man nimmt daher an, dass Crotonsäure und Isocrotonsäure nur geometrisch oder stereo- oder raumchemisch isomer sind, vgl. die Crotonsäuren S. 277.

An die Crotonsäure und die Isocrotonsäure schliessen sich zahlreiche Paare von Isomeren an, deren Verschiedenheit in der gleichen Weise gedeutet wird: Angelicasäure und Tiglinsäure; Oelsäure und Elaïdinsäure; Erucasäure und Brassidinsäure.

Structurisomer mit den Säuren $C_3H_5.CO_2H$, $C_4H_7CO_2H$, $C_5H_9CO_2H$, $C_6H_{11}CO_2H$ sind die Monocarbonsäuren des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylens. Also mit den 3 Crotonsäuren die *Trimethylencarbonsäure* $^{CH_2}_{CH_2}>CHCO_2H$, mit den Säuren $C_4H_7CO_2H$ die *Tetramethylencarbonsäure* $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>CHCO_2H$ u. s. w. vgl. S. 84.

Verhalten. In ihrem Gesammtcharakter den Fettsäuren ganz ähnlich, unterscheiden sich die ungesättigten Säuren von ihnen durch ihre Additionsfähigkeit. Sie vereinigen also mit dem Charakter einer Fettsäure den eines Olefins.

1) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in Fettsäuren umgewandelt (S. 234).

Die niederen Glieder vereinigen sich bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsaure meist leicht mit 2H, während die höheren hierbei nicht verändert werden. Durch Natriumamalgam scheinen nur diejenigen Säuren reducirt zu werden, in denen das Carboxyl mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar vereinigt ist (B. 22, R. 376). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor können alle hydrogenisirt werden.

2) Sie vereinigen sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Monohalogenfettsäuren, wobei sich das Halogen gewöhnlich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe anlagert (S. 267).

3) Sie vereinigen sich mit Halogenen zu Dihalogenfettsäuren (S. 267).

Alle diese Umwandlungen wurden bereits als Bildungsweisen von Fettsäuren und Halogenfettsäuren erwähnt.

4) Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der ungesättigten Säuren gegen Alkalien.

a) Beim Erhitzen mit wässeriger Kali- oder Natronlauge auf 100° können die ungesättigten Säuren, durch Aufnahme der Elemente des Wassers, häufig in Oxysäuren übergeführt werden. So entsteht aus der Acrylsäure α-Milchsäure: $CH_2{:}CH.CO_2H + H_2O = CH_3.CH(OH).CO_2H$; b) $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren lagern sich beim Kochen mit Alkalilauge unter Verschiebung der Doppelbindung um in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren (Fittig, B. 24, 82):

$$\underset{\text{Hydrosorbinsäure}}{\overset{\varepsilon}{C}H_3\overset{\delta}{C}H_2.\overset{\gamma}{C}H{=}\overset{\beta}{C}H.\overset{\alpha}{C}H_2.COOH} \longrightarrow \underset{\text{n-Butylidenessigsäure.}}{\overset{\varepsilon}{C}H_3\overset{\delta}{C}H_2.\overset{\gamma}{C}H_2.\overset{\beta}{C}H{=}\overset{\alpha}{C}H.COOH}$$

c) Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat erleiden sie meist an der Stelle der doppelten Bindung eine Spaltung, indem zwei einbasische Fettsäuren gebildet werden (S. 236):

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH.CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + CH_3.CO_2H + H_2$$

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH{:}CH.CO_2H} + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO_2H} + H_2$$

Da sich jedoch unter dem Einfluss des Alkalis die doppelte Bindung gegebenenfalls zu verschieben vermag, so ist die durch schmelzende Alkalien bewirkte Spaltung keine Reaction, die man zum Nachweis der Constitution verwenden darf.

5) Aehnlich wie durch schmelzendes Alkali werden sie auch durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, Chamäleonlösung) gespalten; a) die mit dem Carboxyl verbundene Gruppe wird hierbei meist weiter oxydirt und so eine zweibasische Säure gebildet; b) bei gemässigter Einwirkung entstehen Dioxysäuren (Fittig, B. 21, 1878):

$$\underset{\alpha\text{-Aethylcrotonsäure}}{CH_3CH{=}C(C_2H_5)CO_2H} + O + H_2O = \underset{\alpha\text{-Aethyl-}\beta\text{-methylglycerinsäure.}}{CH_3CH(OH){-}C(OH)(C_2H_5)CO_2H}$$

6) $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren wandeln sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in γ-Lactone um:

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2\overline{C.CH_2.CH_2.COO}$$

Brenzterebinsäure Isocaprolacton.

1) **Acrylsäure** [*Propensäure*] $CH_2{:}CH.CO_2H$, Schmp. 7°, Sdep. 139—140°, entsteht nach den allgemeinen Methoden: aus β-Chlor-, β-Brom- oder β-Jodpropionsäure mittelst alkoh. Kali oder Bleioxyd, aus αβ-Dibrompropionsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder von Jodkalium, aus β-Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure beim Erhitzen. Am leichtesten gewinnt man sie aus Acroleïn durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Umwandlung des Acroleïns durch aufeinander folgende Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure in β-Chlorpropionsäure und Zerlegung der letzteren Säure mit Alkalilauge (B. **26**, R. 777).

Die Acrylsäure ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser mischt. Bei langem Stehen verwandelt sie sich in ein festes Polymeres. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme in *Propionsäure* übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich zu *αβ-Dibrompropionsäure*; mit den Halogenwasserstoffen zu den *β-substituirten Propionsäuren* (S. 271). Durch schmelzende Alkalien wird sie in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Das **Silbersalz** $C_3H_3O_2Ag$ bildet glänzende Nadeln, ebenso das **Bleisalz** $(C_3H_3O_2)_2Pb$.

Der **Aethylester**, Sdep. 101—102°, aus dem Ester der αβ-Dibrompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure entstehend, ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Der **Methylester** siedet bei 85° und polymerisirt sich in einiger Zeit zu einer festen Masse.

Acrylchlorid $CH_2{=}CH.COCl$, Sdep. 75—76°, **Acrylsäureanhydrid** $[CH_2{=}CH.CO]_2O$, Sdep. 97° (35 mm), **Acrylamid** $CH_2{=}CH.CONH_2$, Schmp. 84—85°, **Acrylnitril**, *Vinylcyanür* $CH_2{=}CH.CN$, Sdep. 78° (B. **26**, R. 776).

Substitutionsproducte. Die monosubstituirten Acrylsäuren existiren in 2 Isomeren, ebenso die disubstituirten Acrylsäuren.

α-**Chloracrylsäure** $CH_2{:}CCl.CO_2H$, Schmp. 64—65°, aus αβ-, wie auch aus αα-Dichlorpropionsäure beim Kochen mit alkoh. Kali. Mit HCl-Säure verbindet sie sich bei 100° zu αβ-Dichlorpropionsäure (B. **10**, 1499; **18**, **244**).

β-**Chloracrylsäure** $CHCl{:}CH.CO_2H$, Schmp. 84°, entsteht, neben Dichloracrylsäure, durch Reduction von *Chloralid* mittelst Zink und Salzsäure (A. **203**, 83; **239**, 263), ferner aus *Propiolsäure* $C_3H_2O_2$ (S. 283) durch Addition von HCl (Ann. **203**, 83). Mit Salzsäure verbindet sie sich zu ββ-Dichlorpropionsäure. **Aethylester**, Sdep. 146°. α-**Bromacrylsäure**, Schmp. 69—70°. β-**Bromacrylsäure**, Schmp. 115—116°. β-**Jodacrylsäure** ist in 2 Modificationen bekannt, a) Schmp. 139—140°, b) Schmp. 65° (B. **19**, 542).

αβ-**Dichloracrylsäure**, Schmp. 87°. ββ-**Dichloracrylsäure**, Schm. 76—77°. αβ-**Dibromacrylsäure**, Schmp. 85—86°. ββ-**Dibromacrylsäure**, Schmp. 86°. αβ-**Dijodacrylsäure**, Schmp. 106°. ββ-**Dijodacrylsäure**, Schmp. 133° (B. **18**, 2284). **Trichloracrylsäure**, Schmp. 76°. **Tribromacrylsäure**, Schmp. 117—118°.

2) **Crotonsäuren** $C_3H_5.CO_2H$.

In der Einleitung zu den Olefincarbonsäuren wurde bereits die Isomerie der Crotonsäuren entwickelt und darauf hingewiesen, dass man die Ursache der Verschiedenheit der Crotonsäure und der Isocrotonsäure oder Quartenylsäure durch die verschiedene räumliche Lagerung der Atome in den Molecülen beider Säuren zu erklären sucht im Sinne der folgenden Formeln (A. **248**, 281):

$HCCO_2H$ $\parallel$ $HC.CH_3$	$HC.CO_2H$ $\parallel$ CH_3CH
Crotonsäure (plansymmetrische Config.)	Isocrotonsäure oder Quartenylsäure (axialsymmetrische Config.).

Man sieht in der gewöhnlichen festen Crotonsäure die cis-Crotonsäure, weil sie durch Reduction der Tetrolsäure mittelst Natriumamalgam erhalten werden kann (B. **22**, 1183); alsdann wäre die Isocrotonsäure die cis-trans-Crotonsäure (S. 43). (Uebrigens sind die experimentellen Grundlagen der Bestimmung der sog. Configuration sehr unsichere, vgl. B. **25**, R. 855, 856; J. pr. Ch. [2] **46**, 402; dazu ist sogar die einheitliche Natur der Isocrotonsäure wieder in Zweifel gezogen, vgl. B. **26**, 108, dagegen vgl. A. **268**, 16.)

Im Nachfolgenden werden die Schmp. und Sdep. der beiden Crotonsäuren und ihrer Monochlor- und Monobromsubstitutionsproducte übersichtlich zusammengestellt:

1) **Crotonsäure**	$\frac{CH_3}{H}>C:C<\frac{CO_2H}{H}$	Schmp. 72°,	Sdep. 180°.
1a) **α-Chlorcrotonsäure**	$\frac{CH_3}{H}>C:C<\frac{CO_2H}{Cl}$	" 99°,	" 212°.
1b) **β-Chlorcrotonsäure**	$\frac{CH_3}{Cl}>C:C<\frac{CO_2H}{H}$	" 94°,	" 200°.
1c) **α-Bromcrotonsäure**	$\frac{CH_3}{H}>C:C<\frac{CO_2H}{Br}$	" 106,5°.	
1d) **β-Bromcrotonsäure**	$\frac{CH_3}{Br}>C:C<\frac{CO_2H}{H}$	" 95°.	
2) **Isocrotonsäure**	$\frac{H}{CH_3}>C:C<\frac{CO_2H}{H}$	flüssig	" 75° (23 mm).
2a) **α-Chlorisocrotonsäure**	$\frac{H}{CH_3}>C:C<\frac{CO_2H}{Cl}$	Schmp. 66,5°.	
2b) **β-Chlorisocrotonsäure**	$\frac{Cl}{CH_3}>C:C<\frac{CO_2H}{H}$	" 59°,	Sdep. 195°.
2c) **α-Bromisocrotonsäure**	$\frac{H}{CH_3}>C:C<\frac{CO_2H}{Br}$	" 92°.	

1) **Gewöhnliche Crotonsäure** entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen S. 272:

1. durch Oxydation von *Crotonaldehyd* $CH_3CH{=}CH.CHO$ (S. 205);
2. durch Einwirkung von alkoh. Kali auf *α-Brom-* und *β-Jodbuttersäure*;

3. durch Einwirkung von KJ Lösung auf *αβ-Dibrombuttersäure*;
4. durch Destillation von *β-Oxybuttersäure*;
5. durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *Tetrolsäurelösung*;
6. durch Verseifen des aus Allyljodid mit Cyankalium gebildeten *Propenylcyanides* $CH_3.CH{=}CH.CN$, des sog. Allylcyanides (B. **21**, R. 494);
7. am leichtesten gewinnt man die Crotonsäure durch Erhitzen von Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ mit Paraldehyd und Essigsäureandydrid, wobei die zunächst gebildete Aethylidenmalonsäure in CO_2 und Crotonsäure zerfällt (S. 274) (A. **218**, 147).

Die gew. Crotonsäure krystallisirt in feinen wolligen Nadeln oder in grossen Tafeln. Sie löst sich in 12 Th. Wasser von 20°. Die wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in normale Buttersäure übergeführt; Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Mit HBr und HJ vereinigt sie sich zu β-Brom- und β-Jodbuttersäure; mit Chlor und Brom bildet sie αβ-Dichlor- und αβ-Dibrombuttersäure. Beim Schmelzen mit Kali zerfällt sie in zwei Molecüle Essigsäure; durch Salpetersäure wird sie in Essigsäure und Oxalsäure gespalten, durch Kaliumpermanganat zu *Dioxybuttersäure* oxydirt (A. **268**, 7).

1a) **α-Chlorcrotonsäure** $CH_3CH{:}CCl.CO_2H$ entsteht aus Trichlorbuttersäure (S. 272) mittelst Zink und Salzsäure, oder Zinkstaub und Wasser; ferner aus αβ-Dichlorbuttersäureester mit alkoh. Kali (B. **21**, R. 243).

1b) **β-Chlorcrotonsäure** $CH_3.CCl{:}CH.CO_2H$ entsteht in geringer Menge, neben β-Chlorisocrotonsäure, aus Acetessigester (s. unten) und durch Addition von HCl zu Tetrolsäure (B. **22**, R. 51). Beim Kochen mit Alkalien bildet sie wieder Tetrolsäure (S. 284).

Sowohl α- als β-Chlorcrotonsäure werden durch Natriumamalgam in gew. Crotonsäure übergeführt.

1c) **α-Bromcrotonsäure** (s. o.), aus Dibrombuttersäureester.

1d) **β-Bromcrotonsäure** entsteht aus Tetrolsäure (B. **21**, R. 243) (S. 284).

2) **Isocrotonsäure**, *Quartenylsäure*, *Cis-trans-Crotonsäure*, *Allocrotonsäure*, ist zuerst aus β-Chlorisocrotonsäure mittelst Natriumamalgam erhalten worden und entsteht ebenso auch aus α-Chlorisocrotonsäure. Beim Erhitzen auf 170—180° im geschlossenen Rohr, wie auch theilweise beim Destilliren wird sie in gew. Crotonsäure verwandelt. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie gleich der Crotonsäure nur Essigsäure, wobei vielleicht durch Umlagerung die erstere zunächst entsteht. Durch Natriumamalgam wird sie nicht verändert. Mit HJ verbindet sie sich zu β-Jodbuttersäure (B. **22**, R. 741). Mit Cl_2 verbindet sie sich zu einem flüssigen Dichlorid $C_4H_6Cl_2O_2$ der Iso-αβ-dichlorbuttersäure, welches α-Chlorcrotonsäure bildet. Mit MnO_4K wird sie zu *Isodioxybuttersäure* (s. d.) oxydirt (A. **268**, 16).

2a) **α-Chlorisocrotonsäure** entsteht aus der freien αβ-Dichlorbuttersäure, aus gew. Crotonsäure mit Natronlauge, ist in Wasser von den 4 Chlorcrotonsäuren am leichtesten löslich (B. **22**, R. 52).

2b) **β-Chlorisocrotonsäure** entsteht, neben β-Chlorcrotonsäure, durch Einwirkung von PCl_5 und Wasser auf Acetessigester $CH_3.CO.CH_2.CO_2R$, aus der zunächst gebildeten β-Dichlorbuttersäure $CH_3.CCl_2\,CH_2.CO_2H$; ferner entsteht sie durch längeres Erhitzen von β-Chlorcrotonsäure.

Sowohl α- als β-Chlorisocrotonsäure bildet mit Natriumamalgam flüssige Isocrotonsäure (B. **22**, R. 52).

2c) **α-Bromisocrotonsäure** entsteht aus der freien $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure mittelst Natronlauge (B. **21**, R. 242).

3) **Methacrylsäure** $CH_2{:}C{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, Schmp. $+16^0$, Sdep. $160{,}5^0$. Ihr Aethylester ist zuerst durch Einwirkung von PCl_3 auf Oxyisobuttersäureester $(CH_3)_2C(OH).CO_2.C_2H_5$ erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man sie aus der Citrabrombrenzweinsäure, aus Citraconsäure + HBr, durch Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonatlösung: $C_5H_7BrO_4 = C_4H_6O_2 + CO_2 + HBr$. Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen. Durch Natriumamalgam wird sie leicht in Isobuttersäure verwandelt. Mit HBr und HJ Säure verbindet sie sich leicht zu α-Brom- und Jodisobuttersäure, mit Brom zu $\alpha\beta$-Dibromisobuttersäure, wodurch die angenommene Constitution Bestätigung findet (J. pr. Ch. [2] **25**, 369). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Propionsäure und Ameisensäure.

3. **Säuren** $C_4H_7CO_2H$. Von den hierher gehörigen Säuren ist die Angelicasäure, die $\alpha\beta$-Dimethylacrylsäure, die wichtigste. Sie steht zu der Tiglinsäure in demselben Verhältnisse wie die Isocrotonsäure zur festen Crotonsäure (S. 277).

Die **Angelicasäure** ${}^{H}_{CH_3}{>}C{=}C{<}^{CO_2H}_{CH_3}$, Schmp. 45^0, Sdep. 185^0, findet sich in freiem Zustande neben Valeriansäure und Essigsäure in der Angelicawurzel *Angelica archangelica*; ferner als Butyl- und Amylester neben Tiglinsäureamylester im römischen Camillenöl, dem Oel von *Antemis nobilis*.

Von der flüssigen Valeriansäure trennt man die Angelicasäure, die beim starken Abkühlen erstarrt, durch Abpressen. Angelicasäure und Tiglinsäure lassen sich mittelst der Ca Salze trennen; das Salz der ersteren ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich (B. **17**, 2261).

Durch längeres Erhitzen der reinen Angelicasäure bis zum Sieden wird sie vollständig in Tiglinsäure umgewandelt; ebenso durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure bei 100^0. In heissem Wasser löst sie sich leicht auf; mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Aethylester, Sdep. 141^0.

Tiglinsäure, **α-Methylcrotonsäure** ${}^{CH_3}_{H}{>}C{=}C{<}^{CO_2H}_{CH_3}$, Schmp. $64{,}5^0$, Sdep. 198^0, findet sich im Römisch-Camillenöl (s. o.) und im Crotonöl aus *Croton tiglium*, einem Gemenge der Glycerinester verschiedener Fett- und Oelsäuren. Sie entsteht aus *Methylaethyl-oxyessigsäure* $(C_2H_5)(CH_3).C(OH).CO_2H$ nach Bildungsw. 4, S. 273. Aethylester, Sdep. 152^0.

Mit Brom bilden sie zwei verschiedene Dibromüre (A. **250**, 240; **259**, 1; **272**, 1; **273**, 127; **274**, 99). Constitution vgl. auch B. **24**, R. 668.

Die drei theoretisch möglichen Säuren $C_4H_7CO_2H$ mit normaler Kette sind ebenfalls bekannt (Fittig, B. **26**, 2081). Ihre Formeln, Schmp.,

Siedep., sowie die Schmp. ihrer Bromadditionsproducte sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

		Schmp.	Sdep.		Schmp.
Propylidenessigsäure	$CH_3CH_2CH{=}CH.CO_2H$,	+8°,	201°.	Bromid	56°.
Aethylidenpropionsäure	$CH_3CH{=}CH.CH_2CO_2H$,	—	194°.	„	65°.
Allylessigsäure (S. 274)	$CH_2{=}CHCH_2CH_2CO_2H$,	—	187°.	„	58°.

Dimethylacrylsäure $(CH_3)_2C{=}CH.CO_2H$, Schmp. 70°, entsteht aus β-Oxyisovaleriansäure durch Destillation.

4) **Säuren** $C_6H_{10}O_2$. Von normalen Säuren gehören hierher die **Hydro-** und die **Isohydrosorbinsäure.**

Hydrosorbinsäure, *Propyliden-propionsäure* $CH_3CH_2CH{=}CH.CH_2CO_2H$, Sdep. 208°, entsteht aus *Aethylparaconsäure* $CH_3.CH_2.CH.CH(CO_2H).CH_2COO$ nach der allgemeinen Bildungsweise 10, S. 274, weshalb man sie für eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure hält. Sie ist das erste Reductionsproduct der *Sorbinsäure* $CH_3CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$. Bei der Reduction findet zugleich eine Verschiebung der doppelten Bindung statt. Kocht man die Hydrosorbinsäure mit Natronlauge, so geht sie in die isomere über, deren Bildung man bei der Reduction der Sorbinsäure hätte erwarten können, in die **Isohydrosorbinsäure** oder *Butylidenessigsäure*: $CH_3CH_2CH_2CH{:}CHCO_2H$, Schmp. 33°, Sdep. 216° (B. **24**, 83). Ihr Bromadditionsproduct liefert beim Kochen mit Wasser Oxycaprolacton und Homolävulinsäure (A. **268**, 69).

Ferner sind von den Säuren $C_6H_{10}O_2$ und $C_7H_{12}O_2$ die **Brenzterebinsäure** und die **Teracrylsäure** bemerkenswerth wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit zwei Oxydationsproducten des Terpentinöls, der **Terebinsäure** $(CH_3)_2C.CH(CO_2H)CH_2COO$, durch deren Destillation die **Brenzterebinsäure** $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CO_2H$ (A. **208**, 37) und der **Terpenylsäure** $C_8H_{12}O_4$ durch deren Destillation die **Teracrylsäure** $C_3H_7.CH{:}CH.CH_2CO_2H$, Sdep. 218°, sich bildet (A. **208**, 79). Die Brenzterebinsäure geht durch Erhitzen und durch HBr in das *Isocaprolacton* $(CH_3)_2C.CH_2.CH_2COO$ (s. d.) über. Die Teracrylsäure liefert mit HBr das isomere **Heptolacton** $C_3H_7C.CH_2.CH_2.COO$.

Nonylensäure $CH_3(CH_2)_5CH{:}CHCO_2H$, aus Oenanthol s. allgemeine Bildungsweise 7, S. 273.

Decylensäure $C_6H_{13}.CH{=}CH.CH_2CO_2H$, aus Hexylparaconsäure nach der allgemeinen Bildungsweise 10, S. 274.

Undecylensäure $CH_2{=}CH.CH_2(CH_2)_7CO_2H$, Schmp. 24,5°, Sdep. 165° (15 mm), entsteht durch Destillation von *Ricinusölsäure* (S. 282) im luftverdünnten Raum. Sie liefert bei der Oxydation *Sebacinsäure* $(CH_2)_8(CO_2H)_2$ (s. d.) (B. **19**, R. 338; **19**, 2224).

Höhere Olefinmonocarbonsäuren. Um in den höheren Olefinmonocarbonsäuren die Stelle der doppelten C-Bindung zu ermitteln, führt man dieselben in die entsprechenden Acetylenmonocarbonsäuren (S. 283) über, die man entweder durch Oxydation an der Stelle der dreifachen C Bindung spaltet oder zuerst in Ketoncarbonsäuren umwandelt und diese spaltet. So liefert Oelsäure die *Stearolsäure*, letztere liefert bei der Oxydation *Azelaïnsäure* $C_7H_{13}(CO_2H)_2$ und *Pelargonsäure* $C_8H_{17}CO_2H$. Dies spricht dafür, dass in der Stearolsäure die C Atome 9 und 10 sich in

dreifacher Bindung befinden, das sind dieselben, welche alsdann die Oelsäure doppelt gebunden enthält.

Bestätigt wird dieser Schluss durch die Umwandlung von Stearolsäure mit conc. SO_4H_2 in *Ketostearinsäure*, deren Oxim durch conc. SO_4H_2 bei 400° die Beckmann'sche Umlagerung (S. 216) erleidet. Es entstehen zwei Säureamide, die man mit rauchender Salzsäure zerlegt, das eine in Octylamin und Sebacinsäure, das andere in Pelargonsäure und 9-Aminononansäure (B. **27**, 172):

Oelsäure $C_8H_{17}CH{:}CH[CH_2]_7CO_2H \longrightarrow C_8H_{17}CHBr.CHBr[CH_2]_7CO_2H$

Stearolsäure $C_8H_{17}C{\equiv}C[CH_2]_7CO_2H \longrightarrow C_8H_{17}CO.CH_2[CH_2]_7CO_2H$ Ketostearinsäure.

Ketoximstearinsäure $C_8H_{17}CN(OH)[CH_2]_8CO_2H$

$C_8H_{17}NHCO[CH_2]_8CO_2H$ $C_8H_{17}CO.NH[CH_2]_8CO_2H$

$C_8H_{17}NH_2$ Octylamin; $[CH_2]_8(CO_2H)_2$ Sebacinsäure; $C_8H_{17}CO_2H$ Pelargonsre.; $NH_2[CH_2]_8CO_2H$ 9-Aminononansre.

Auf demselben Weg hat man die Constitution der Erucasäure festgestellt.

Oelsäure, *Oleïnsäure* $\frac{C_8H_{17}}{H}{>}C{=}C{<}\frac{H}{[CH_2]_7CO_2H} = C_{18}H_{34}O_2$, Schmp. 14°, Sdep. 223° (10 mm), findet sich als Glycerinester *Trioleïn* in den meisten Fetten, namentlich in den fetten Oelen, wie im Olivenöl, Mandelöl und im Fischthran. Man gewinnt sie in grosser Menge als Nebenproduct bei der Stearinsäurefabrikation (S. 248).

Zur Darstellung von Oelsäure verseift man Baumöl oder Mandelöl mit Kalilauge und fällt die wässerige Lösung der Kalisalze mit Bleizucker. Die getrockneten Bleisalze werden mit Aether extrahirt, wobei oleïnsaures Blei in Lösung geht, während die Bleisalze der Fettsäuren in Aether unlöslich sind. Aus der ätherischen Lösung wird mit Salzsäure das Chlorblei gefällt, abfiltrirt, und das Filtrat verdunstet. Zur Reinigung fractionirt man die so erhaltene Oelsäure unter stark vermindertem Druck.

In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet nicht Lackmus. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich, wird gelb und riecht dann ranzig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen alle niedrigeren homologen n-Fettsäuren von der *Caprinsäure* bis zur *Essigsäure*; zugleich werden auch zweibasische Säuren, namentlich *Korksäure* gebildet. Durch Chamäleonlösung wird sie zu *Azelaïnsäure* $C_9H_{16}O_4$ oxydirt; bei gemässigter Oxydation entsteht Dioxystearinsäure (s. d.).

Mit Brom verbindet sie sich zu einer flüssigen Dibromstearinsäure $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, welche durch alkoh. Kali in Monobromölsäure $C_{19}H_{33}BrO_2$ und dann in *Stearolsäure* (S. 284) übergeführt wird.

Elaïdinsäure $\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} [CH_2]_7CO_2H \\ H \end{matrix}$, Schmp. 44—45°, Sdep. 225° (10mm), entsteht aus Oelsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure. Das Elaïdinsäurebromid schmilzt bei 27° und wird durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure verwandelt.

Isoölsäure $C_{18}H_{34}O_2$, Schmp. 44—45°, entsteht aus dem JH Additionsproduct der Oelsäure, der Jodstearinsäure bei der Behandlung mit alkoholischem Kali oder aus der Monoxystearinsäure, die durch conc. Schwefelsäure aus Oelsäure erhalten wird, durch Destillation unter vermindertem Druck (B. **21**, R. 398; **21**, 1878).

Oelsäure und Elaïdinsäure geben mit Jodwasserstoff reducirt: Stearinsäure. Oelsäure, Elaïdinsäure und Isoölsäure werden durch schmelzendes Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten, eine Reaction, aus der man keinen Schluss auf dieselbe Lage der doppelten Bindung der drei Säuren ziehen darf (S. 275). Man neigt sich dazu, Oelsäure und Elaïdinsäure als stereoisomer, die Isoölsäure als Structurisomeres der beiden anderen aufzufassen.

Mit Brom liefern die drei Säuren drei verschiedene Dibromstearinsäuren, mit Kaliumpermanganat vorsichtig oxydirt drei verschiedene Dioxystearinsäuren.

Erucasäure $\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ C_{11}H_{22}CO_2H \end{matrix}$, **Brassidinsäure** $\begin{matrix} H \\ C_8H_{17} \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ C_{11}H_{22}CO_2H \end{matrix}$.
Die **Erucasäure** oder Brassinsäure, Schmp. 33—34°, Sdep. 254,5° (10 mm), findet sich als Glycerinester im Rüböl von *Brassica campestris*, im fetten Oel des Senfsamens und im Traubenkernöl. Die **Brassidinsäure**, Schmp. 60°, Sdep. 256° (10 mm) entsteht aus Erucasäure mit salpetriger Säure (B. **19**, 3320) und verhält sich zu ihr wie die Elaïdinsäure (S. 277) zur Oelsäure. Oxydirt liefert die Erucasäure: Nonylsäure und Brassylsäure (B. **24**, 4120; **25**, 961, 2667; **26**, 639, 838, 1867, R. 795, 811). **Isoerucasäure** s. B. **27**, R. 166.

Der Oleïnsäure sehr ähnlich, obgleich nicht zu derselben Reihe gehörend, sind **Leinölsäure** und **Ricinusölsäure**, erstere eine zweifach ungesättigte Säure, letztere eine ungesättigte Oxysäure.

Die **Leinölsäure** $C_{18}H_{32}O_2$, oder **Linolsäure**, findet sich als Glycerinester in den trocknenden Oelen, die sich leicht an der Luft oxydiren, sich dadurch mit einer Haut bedecken und fest werden: wie im Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl; während in den nicht trocknenden Oelen: Baumöl oder Olivenöl, Rapsöl aus *Brassica campestris*, Rüböl aus *Brassica rapa*, Mandelöl, Eieröl, Fischthran und Leberthran Oleïnsäure-glycerinester enthalten ist.

Durch Oxydation der Linolsäure mit Chamäleon entstehen verschiedene Oxyfettsäuren, aus deren Bildung auf die Existenz einiger anderen Säuren in der rohen flüssigen Leinölsäure geschlossen wird (B. **21**, R. 436, 659).

Ricinusölsäure, *Ricinolsäure* $C_{18}H_{34}O_3$, findet sich als Glycerinester im Ricinusöl. Ihr Bleisalz ist in Aether löslich. Bei der Destillation wird sie unter Bildung von *Oenanthol* $C_7H_{14}O$ (S. 196) und *Undecylensäure* $C_{11}H_{20}O_2$ (S. 280) zersetzt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in *Sebacinsäure* $C_8H_{16}(CO_2H)_2$ und *sec. Octylalkohol* $(C_6H_{13})(CH_3)CHOH$ gespalten, mit Brom vereinigt sie sich zu einem festen Dibromide. Beim Erhitzen mit HJ Säure (Jod und Phosphor) entsteht eine Monojodölsäure $C_{18}H_{33}JO_2$, aus der durch Zink und Salzsäure Stearinsäure gebildet wird. Durch salpetrige Säure wird Ricinusölsäure in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt, welche bei 53⁰ schmilzt (B. **21**, 2735).

Rapinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ im Rüböl als Glycerinester (B. **20**, 2387).

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-3}.CO_2H$.

Die Säuren dieser Formel enthalten entweder ein dreifach gebundenes Kohlenstoffpaar, wie das *Acetylen* (S. 90), oder zwei doppeltgebundene Kohlenstoffpaare, wie die *Diolefine* (S. 93); man theilt sie daher ein in Acetylenmonocarbonsäuren: Propiolsäurereihe und Diolefinmonocarbonsäuren.

C. Acetylencarbonsäuren.

Bildungsweisen. 1a) Aus den Bromadditionsproducten der Oelsäuren und 1b) aus den monohalogensubstituirten Oelsäuren mit alkoholischem Kali, ähnlich wie die Acetylene aus den Dihalogenadditionsproducten und den Monohalogensubstitutionsproducten der Olefine.

2) Aus den Natriumverbindungen der Monoalkylacetylene durch CO_2: $CH_3.C\equiv CNa + CO_2 = CH_3.C\equiv C.CO_2Na$.

Wie die Acetylene sind sie befähigt, zwei und vier einwerthige Atome zu binden.

Propiolsäure, *Propargylsäure* [*Propinsäure*] $CH\vdots C.CO_2H$, Schmp. $+6^0$, siedet bei 144^0 unt. Zers., ist die dem Propargylalkohol (S. 135) entsprechende Säure. Ihr Kaliumsalz $C_3HO_2K + H_2O$ entsteht aus dem primären Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen der wässerigen Lösung bis zur neutralen Reaction: $CO_2HC\equiv CCO_2K = CH\equiv CCO_2K + CO_2$, ähnlich wie aus Malonsäure Essigsäure gebildet wird (S. 236). Aus der wässerigen Lösung des Salzes werden durch ammoniak. Silber- und Kupferchlorür-Lösung explosive Metallverbindungen gefällt. Beim längeren Kochen mit Wasser zerfällt das Kaliumsalz in Acetylen und Carbonat. Die freie Propiolsäure bildet eine nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und reducirt Silber- und Platinsalze. Im Sonnenlicht (bei Luftabschluss) polymerisirt sie sich zu *Trimesinsäure* (s. d.): $3C_2H.CO_2H = C_6H_3(CO_2H)_3$.

Durch Natriumamalgam wird die Propiolsäure in Propionsäure übergeführt. Mit den Halogenwasserstoffen verbindet sie sich zu *β-Halogenacrylsäuren* (S. 276 und B. **19**, 543), mit Halogenen zu *αβ*-Dihalogenacrylsäuren.

Der Aethylester siedet bei 119^0, bildet eine beständige Kupferverbindung und wird durch Zink und Salzsäure zu *Propargylaethyläther* $CH\vdots C.CH_2OC_2H_5$ reducirt (S. 141, B. **18**, 2271).

Chlorpropiolsäure $CCl{\equiv}C.CO_2H$ ist aus *Dichloracrylsäure* (S. 276), **Brompropiolsäure** aus *Mucobromsäure* (s. d.), **Jodpropiolsäure**, Schmp. 140°, aus ihrem bei 68° schmelzenden *Aethyläther*, den die Cu-Verbindung des Propiolsäureesters mit Jod liefert, erhalten worden. Die drei Säuren werden leicht in Kohlensäure und selbstentzündliches *Chloracetylen* $CCl{\equiv}CH$, bezw. *Bromacetylen* und *Jodacetylen* zerlegt. Durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren entstehen *ββ-Dihalogenacrylsäuren*, durch Addition von Halogenen: *Trihalogenacrylsäuren*.

Aus den Natriumverbindungen der entsprechenden Alkylacetylene sind mit Kohlensäure die folgenden Homologen der Propiolsäure dargestellt worden (B. **12**, 853; J. pr. Ch. [2] **37**, 417):

		Schmp.	Sdep.
Tetrolsäure, **Methylacetylencarbonsäure**	$CH_3C{\equiv}C.CO_2H$	76°	203°
Aethylacetylencarbonsäure . . .	$CH_3CH_2.C{\equiv}C.CO_2H$	80°	—
n-Propylacetylencarbonsäure .	$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C.CO_2H$	27°	125° (20mm)
Isopropylacetylencarbonsäure . .	$(CH_3)_2CH.C{\equiv}C.CO_2H$	38°	107° (20mm)
n-Butylacetylencarbonsäure . . .	$CH_3[CH_2]_3.C{\equiv}C.CO_2H$	flüss.	136° (20mm)

Am besten ist die Tetrolsäure untersucht, welche auch aus β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure durch Kochen mit Kalilauge erhalten worden ist. Bei 210° zerfällt sie in CO_2 und Allylen C_3H_4, mit MnO_4K in Essigsäure und Oxalsäure. Mit HCl und HBr verbindet sie sich zu β-Chlor- und β-Bromcrotonsäure, mit Br_2 zu Dibromcrotonsäure, Schmp. 95—96° (A. **268**, 101).

Einige höhere Homologe der Propiolsäure sind aus den Bromadditionsproducten höherer Olefinmonocarbonsäuren (S. 280) mit alkoholischem Kali bereitet worden:

Undecolsäure $C_{11}H_{18}O_2$, Schmp. 59,5°, aus *Undecylensäurebromid*.

Stearolsäure $C_8H_{17}C{\equiv}C[CH_2]_7CO_2H$ (Constitution s. S. 281), Schmp. 48°, aus *Oelsäure-* und *Elaïdinsäurebromid*.

Behenolsäure $C_8H_{17}C{\equiv}C[CH_2]_{11}CO_2H$ (Constitution s. S. 282), Schmp. 57,5°, aus *Eruca-* und *Brassidinsäurebromid* (B. **24**, 4116; **26**, 640, 1867).

Stearolsäure und Behenolsäure liefern mit rauchender Salpetersäure **Stearoxylsäure** $C_{18}H_{32}O_4$, Schmp. 86° und **Behenoxylsäure** $C_{22}H_{40}O_4$, Schmp. 96°, wahrscheinlich Diketomonocarbonsäuren. Mit Schwefelsäure geht die Stearolsäure in Ketostearinsäure, Behenolsäure in Ketobrassidinsäure über (B. **26**, 1867), deren Oxim sich mit SO_4H_2 umlagert in $C_8H_{17}CO.NH[CH_2]_8CO_2H$. (Oxydation vgl. Eruca- und Brassidinsäure S. 282.)

D. Diolefincarbonsäuren.

Pentachlorpentolsäure $C_4Cl_5.CO_2H$, mit Chlor und Alkali aus o-Amidophenol (B. **26**, 2104).

Sorbinsäure $CH_3CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H$, Schmp. 134,5°, Sdep. 228°, entsteht aus dem neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) (A. **110**, 129) vorkommenden Sorbinöl, einem Lacton, der sog. *Parasorbinsäure* (s. d.), durch Behandlung mit Natronlauge oder Salzsäure (B. **27**, 351). Durch Oxydation mit MnO_4K liefert sie Aldehyd und *Traubensäure* (s. d.), wodurch die Constitution der Sorbinsäure festgestellt ist (B. **23**, 2377; **24**, 85):

$$\underset{\text{Sorbinsäure}}{CH_3CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H} + H_2O + 4O = CH_3CHO + \underset{\text{Traubensäure.}}{CO_2H.(CHOH)_2.CO_2H}$$

Durch Natriumamalgam wird sie in *Hydrosorbinsäure* übergeführt (S. 280).

Sorbinsäureaethylester Sdep. 195°.

Diallylessigsäure $(CH_2{=}CH.CH_2)_2CHCO_2H$, Sdep. 227°, entsteht aus Diallylacetessigester und aus Diallylmalonsäure. Durch Salpetersäure wird sie zu Tricarballylsäure $(CO_2H.CH_2)_2CHCO_2H$ oxydirt.

Geraniumsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CH{=}CH.C(CH_3){:}CH.CO_2H$, Sdep. 153° (13 mm), entsteht aus Citral (S. 205) durch Oxydation oder aus seinem Oxim (B. **26**, 2717); sie wird mit SO_4H_2 in eine hydroaromatische isomere Säure umgewandelt.

IV. Die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte.

In dem vorhergehenden Abschnitt wurden die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte: die Aldehyde, Ketone und Monocarbonsäuren mit ihren Derivaten abgehandelt.

An sie schliessen sich die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und diejenigen Verbindungen, die man als Oxydationsproducte von Glycolen auffassen kann.

Die Glycole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab durch Ersatz von zwei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch zwei Hydroxyle. Allein während wir bei den einwerthigen Alkoholen nur drei Klassen: primäre, secundäre und tertiäre Alkohole zu unterscheiden haben, ist die Zahl der Klassen der Glycole doppelt so gross. Die Verbindungen, welche man als Oxydationsproducte der Glycole auffassen kann, enthalten entweder zwei gleichartige reactionsfähige Atomgruppen, wie

die Dialdehyde (*Glyoxal* CHO.CHO),
die Diketone (*Diacetyl* $CH_3CO.CO.CH_3$),
die Dicarbonsäuren (*Oxalsäure* COOH.COOH)

und zeigen daher zweimal die typischen Eigenschaften der Oxydationsproducte der einwerthigen Alkohole — Verbindungen von doppelter Function —, oder sie enthalten zwei verschiedene reactionsfähige Atomgruppen in demselben Molecül und besitzen daher die typischen Eigenschaften von verschiedenen Körperfamilien zugleich. Solche Verbindungen von gemischter Function sind:

Aldehydalkohole (*Glycolylaldehyd* $CH_2OH.CHO$),
Ketonalkohole (*Acetylcarbinol* $CH_2OH.CO.CH_3$),
Aldehydketone (*Brenztraubensäurealdehyd* $CH_3CO.CHO$),
Alkoholsäuren od. Oxysäuren (*Glycolsäure* $CH_2OH.COOH$),
Aldehydosäuren (*Glyoxylsäure* CHO.COOH),
Ketonsäuren (*Brenztraubensäure* $CH_3CO.COOH$).

Während wir es bei den einwerthigen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten mit vier Körperfamilien: Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und

Monocarbonsäuren zu thun hatten, bestehen die zweiwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte demnach aus zehn Körperfamilien. Die Reihenfolge, in der wir diese 10 Körperfamilien abhandeln, ergibt sich leicht, wenn wir uns ihren systematischen Zusammenhang untereinander in derselben Weise entwickeln, wie dies früher für die einwerthigen Alkohole und deren Oxydationsproducte geschah.

Einwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1a. Primäre Alkohole,	2. Aldehyde,	4. Monocarbonsäuren.
1b. Sec. Alkohole,	3. Ketone,	
1c. Tert. Alkohole.		

Zweiwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1a. Diprimäre **Glycole**,	2a. prim. **Oxyaldehyde**,	7a. prim. **Oxycarbonsäuren**,	
	4. **Dialdehyde**,	8. **Aldehydocarbonsäuren**,	
		10. **Dicarbonsäuren**,	
CH_2OH $\dot{C}H_2OH$ Glycol	CHO $\dot{C}H_2OH$ Glycolylaldehyd	COOH $\dot{C}H_2OH$ Glycolsäure	
	CHO $\dot{C}HO$ Glyoxal	CO_2H $\dot{C}HO$ Glyoxylsäure	COOH $\dot{C}OOH$ **Oxalsäure**
1b. Prim. sec. Glycole,	2b. sec. Oxyaldehyde,	7b. sec. Oxycarbonsäuren,	
	3a. prim. **Oxyketone**,		
	5. **Aldehydketone**,	9. **Ketoncarbonsäuren**,	
1c. Prim. tert. Glycole,	2c. tert. Oxyaldehyde,	7c. tert. Oxycarbonsren.	
1d. Disecund. Glycole,	3b. sec. Oxyketone.		
	6. **Diketone.**		
1e. Sec. tert. Glycole,	3c. tert. Oxyketone.		
1f. Ditert. Glycole.			

Wir handeln die zweiwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte in folgender Reihenfolge ab:

1. Glycole, *zweisäurige Alkohole*,
2. Oxyaldehyde, *Aldehydalkohole*, 3. Oxyketone, *Ketonalkohole*,
4. Dialdehyde, 5. Aldehydketone, 6. Diketone,
7. Oxysäuren, *Alkoholmonocarbonsäuren*,
8. Aldehydmonocarbonsäuren, 9. Ketonmonocarbonsren.,
10. Dicarbonsäuren.

Der Natur der Sache nach kommen unter allen diesen Verbindungen keine Körper vor, die nur ein Kohlenstoffatom im Molecül enthalten. Allein vor den Dicarbonsäuren schalten wir die Kohlensäure mit ihren ausserordentlich zahlreichen Abkömmlingen ein: die Kohlensäuregruppe.

Die Kohlensäure ist die einfachste zweibasische Säure, in vieler Hinsicht den Dicarbonsäuren ähnlich, ein Typus besonders für diejenigen Säuren, die

wie die Kohlensäure nur in Anhydridform aufzutreten vermögen. Die **Ameisensäure**, die einfachste Säure, die gleichzeitig den Charakter eines Aldehydes und einer Monocarbonsäure zeigt, hätten wir von dieser Ueberlegung aus vor die **Glyoxylsäure** stellen können, an die Spitze der Aldehydsäuren. Allein man pflegt die Ameisensäure vor den Fettsäuren abzuhandeln, weil bei ihr der Säurecharacter häufiger in den Vordergrund tritt als der Aldehydcharakter.

1. Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

A. Paraffinglycole.

Das Glycol wurde im Jahre 1856 von **Würtz** entdeckt, und dadurch die Lücke zwischen den einsäurigen Alkoholen und dem dreisäurigen Alkohol Glycerin ausgefüllt. Der Name Glycol wurde von **Würtz** gewählt, um die Beziehung des Körpers einerseits zum Alkohol, andrerseits zum Glycerin anzudeuten. Man unterscheidet *α*-, *β*-, *γ*-, *δ*-Glycole je nachdem die Hydroxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen oder in 1,3-, 1,4- beziehungsweise 1,5-Stellung; ausserdem diprimäre, primär-secundäre u. s.w., siehe die Uebersicht S. 286. Die Genfer Namen der Glycole werden gebildet durch Anhängung der Endung „diol“ an den Namen des Stammkohlenwasserstoffs.

Die Glycole unterscheiden sich von den einwerthigen Alkoholen ähnlich wie das Oxydhydrat eines zweiwerthigen Metalls von dem eines einwerthigen, oder wie eine zweibasische von einer einbasischen Säure. Im Allgemeinen sind die Reactionen, welche von den einwerthigen Alkoholen und den Glycolen zu den Abkömmlingen beider Körperklassen führen, einander sehr ähnlich, nur vermögen sie sich bei den beiden Hydroxylgruppen der Glycole nacheinander zu vollziehen, wodurch sich zunächst Substanzen bilden, die noch den Charakter eines einwerthigen Alkohols zeigen. Nehmen wir das Aethylenglycol als Beispiel, so vermag es mit Alkalimetallen ein Mono- und ein Dialkaliglycolat zu bilden, entsprechend den Alkoholaten der einwerthigen Alkohole, Mono- und Dialkyläther, Mono- und Dihalogenester, Salpetersäureester und Ester organischer Säuren, z. B. Glycolmonacetat und Glycoldiacetat;

CH_2OH | CH_2OH Glycol	CH_2ONa | CH_2OH Mononatrium-glycolat	CH_2ONa | CH_2ONa Dinatriumglycolat	$CH_2OC_2H_5$ | CH_2OH Glycolmonaethyläther	$CH_2OC_2H_5$ | $CH_2OC_2H_5$ Glycoldiaethyläther
	CH_2Cl | CH_2OH Glycolchlorhydrin	CH_2Cl | CH_2Cl Aethylenchlorid	CH_2OCOCH_3 | CH_2OH Glycolmonoacetat	$CH_2OCO.CH_3$ | $CH_2OCO.CH_3$ Glycoldiacetat.

Die sämmtlichen Monoverbindungen zeigen noch den Charakter einwerthiger Alkohole; sie und die angeführten Diverbinbindungen können aus den Glycolen nach denselben Methoden gewonnen werden, wie die entsprechenden Umwandlungsproducte der einwerthigen Alkohole.

Die schwefel- und stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Glycole entsprechen den betreffenden Abkömmlingen der einsäurigen Alkohole:

$\begin{array}{l}CH_2SH\\ \vert\\ CH_2OH\end{array}$	$\begin{array}{l}CH_2SH\\ \vert\\ CH_2SH\end{array}$	$\begin{array}{l}CH_2NH_2\\ \vert\\ CH_2OH\end{array}$	$\begin{array}{l}CH_2NH_2\\ \vert\\ CH_2NH_2\end{array}$
Monothioglycol	Dithioglycol	Oxaethylamin	Aethylendiamin.

Bei den Aldehyden wurde die Auffassung derselben als Anhydride zweisäuriger Alkohole, deren beide Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, aber nur unter besonderen Umständen existenzfähig sind, mehrmals hervorgehoben. Aether oder Acetale, Ester und andere Derivate dieser hypothetischen Verbindungen sind dagegen beständig. Diese Körper sind natürlich isomer mit den entsprechenden Abkömmlingen der zweisäurigen Alkohole, deren Hydroxyle an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen, z. B. sind isomer:

$$CH_3CH\begin{cases}O.C_2H_5\\ O.C_2H_5\end{cases} \text{ Acetal und } \begin{array}{l}CH_2.OC_2H_5\\ CH_2.OC_2H_5\end{array} \text{ Glycoldiaethyläther}$$

$$CH_3CH\begin{cases}OCOCH_3\\ OCOCH_3\end{cases} \text{ Aethylidendiacetat u. } \begin{array}{l}CH_2OCOCH_3\\ CH_2OCOCH_3\end{array} \text{ Glycoldiacetat}$$

$$CH_3CH\begin{cases}OH\\ NH_2\end{cases} \text{ Aldehydammoniak und } \begin{array}{l}CH_2OH\\ CH_2NH_2\end{array} \text{ Oxaethylamin.}$$

Ausserordentlich charakteristisch sind die cyclischen Abkömmlinge der Glycole. So leiten sich von dem Glycol vor allem zwei cyclische Aether ab:

$$\begin{array}{l}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{array}\!\!>O \text{ Aethylenoxyd} \qquad \begin{array}{l}CH_2{-}O{-}CH_2\\ \vert\qquad\quad\ \vert\\ CH_2{-}O{-}CH_2\end{array} \text{ Diaethylenoxyd}$$

und die dem Diaethylenoxyd entsprechenden schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen:

$\begin{array}{l}CH_2{-}S{-}CH_2\\ \vert\qquad\ \vert\\ CH_2{-}S{-}CH_2\end{array}$	$\begin{array}{l}CH_2{-}NH{-}CH_2\\ \vert\qquad\quad\ \vert\\ CH_2{-}O{-}CH_2\end{array}$	$\begin{array}{l}CH_2{-}NH{-}CH_2\\ \vert\qquad\quad\ \vert\\ CH_2{-}NH{-}CH_2\end{array}$
Diaethylensulfid	Diaethylenimidoxyd	Diaethylenimid.

Bildungsweisen. Die drei ersten Bildungsweisen gehen von den Olefinen aus und führen je nach der Constitution des Olefins zu Glycolen jeder Art.

Die Halogenadditionsproducte der Olefine, die Alkylenhaloïde, kann man als die Halogenwasserstoffsäureester der Glycole auffassen. Aus ihnen erhält man, wie früher auseinandergesetzt

wurde (S. 103, 106), bei dem Versuch, ihre Halogenatome mit Alkalilauge durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zunächst Monohalogenolefine und aus diesen Acetylene. Würtz fand, dass man die Alkylenhaloïde nur durch Behandlung mit Acetaten in die Essigsäureester der Glycole umzuwandeln hat, um durch deren Verseifung mit Alkalien die Glycole zu gewinnen.

1) Man erhitzt die Alkylenhaloïde (S. 100) mit Silberacetat und Eisessig oder mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung:

$$\begin{matrix} CH_2J \\ \dot{C}H_2J \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3COOAg \\ CH_3COOAg \end{matrix} = \underset{\text{Aethylendiacetat.}}{\begin{matrix} CH_2OCOCH_3 \\ \dot{C}H_2OCOCH_3 \end{matrix}} + 2AgJ$$

Da man die Alkylene, aus denen durch Addition von Halogenen die Alkylenhaloïde entstehen, aus einwerthigen Alkoholen durch Wasserentziehung darstellen kann, so vermittelt diese Reaction die Umwandlung einwerthiger Alkohole in zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

Die so erhaltenen Essigsäureester werden durch Destillation gereinigt und dann mit Kalilauge oder Barytwasser verseift:

$$\begin{matrix} CH_2OCOCH_3 \\ \dot{C}H_2OCOCH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} KOH \\ KOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} + 2CH_3COOK.$$

Eine directe Umwandlung der Alkylenhaloïde in Glycole lässt sich auch erzielen durch Erhitzen mit Wasser (A. **186**, 293), Wasser und Bleioxyd, oder Natrium- und Kaliumcarbonat (S. 103).

2) Man schüttelt die Alkylene C_nH_{2n} mit wässeriger unterchloriger Säure und zerlegt die Chlorhydrine mit wässerigem Silberoxyd:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \ddot{C}H_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ \dot{C}l \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2Cl \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{Ag_2O} \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix}$$

3) Oxydation der Olefine a) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (S. 88, Wagner, B. **21**, 1230), b) mit H_2O_2. So entsteht aus Aethylen: Aethylenglycol, aus Isobutylen: Isobutylenglycol $(CH_3)_2C(OH).CH_2OH$:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + O + H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$$

4) Aus Diaminen mit salpetriger Säure (S. 115, 165).

Da man diese Diamine aus den entsprechenden Nitrilen zweibasischer Säuren und die Nitrile aus den Alkylenhaloïden gewinnen kann, so verknüpfen diese Reactionen nicht nur die genannten Körperklassen, sondern sie vermitteln auch den Aufbau von Glycolen:

$$\underset{\substack{\text{Trimethylen-}\\\text{bromid}}}{\begin{matrix} CH_2Br \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Trimethylen-}\\\text{cyanid}}}{\begin{matrix} CH_2CN \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2CN \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Pentamethylen-}\\\text{diamin}}}{\begin{matrix} CH_2CH_2NH_2 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2CH_2NH_2 \end{matrix}} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Pentamethylen-}\\\text{glycol.}}}{\begin{matrix} CH_2CH_2OH \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2CH_2OH \end{matrix}}$$

5) Einige Glycole hat man durch Reduction entsprechender Aldehyde oder Ketone dargestellt, so das $\alpha\gamma$-Butylenglycol durch Reduc-

tion von *Aldol* (S. 309), das $\alpha\delta$-Hexylenglycol aus γ-*Acetobutylalkohol* (S. 312) u. a. m.

Kernsynthetische Bildungsweisen. 6) Disecundäre Glycole entstehen durch Behandlung einiger Aldehyde mit alkoholischer Kalilauge, wodurch zwei Aldehydmolecüle zu einem disecundären Glycol reducirt, eines zur entsprechenden Carbonsäure oxydirt wird (B. **23**, R. 655). Aus Isobutyraldehyd hat man das sym. Diisopropylaethylenglycol (S. 292) erhalten:

$$3(CH_3)_2CH.CHO + KOH = (CH_3)_2CHCOOK + \begin{matrix}(CH_3)_2CHCHOH \\ (CH_3)_2CH\dot{C}HOH\end{matrix}$$

7) Ditertiäre Glycole entstehen neben secundären Alkoholen bei der Reduction der Ketone (S. 211). Aus Aceton hat man so das Pinakon oder Tetramethylaethylenglycol (S. 294) dargestellt:

$$2(CH_3)_2.CO + 2H = \begin{matrix}(CH_3)_2COH \\ (CH_3)_2\dot{C}OH.\end{matrix}$$

Eigenschaften. Die Glycole sind neutrale dicke Flüssigkeiten, die allen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen den einwerthigen Alkoholen und dem dreiwerthigen Glycerin stehen. Mit der Anzahl der in einem Körper enthaltenen alkoholischen OH Gruppen nimmt die Löslichkeit desselben in Wasser zu, während die Löslichkeit in Alkohol und namentlich in Aether abnimmt; zugleich tritt eine beträchtliche Erhöhung der Siedepunkte ein und die Körper gewinnen einen süssen Geschmack, indem so ein allmählicher Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den Zuckerarten stattfindet. Die Glycole besitzen bereits einen süsslichen Geschmack, sind in Wasser sehr leicht, in Aether aber nur wenig löslich und sieden weit höher, um etwa 100°, als die entsprechenden einwerthigen Alkohole.

Verhalten. 1) Gegen wasserentziehende Mittel s. Alkylenoxyde: cyclische Ester der Glycole, 2. Bildungsw. S. 294. 2) Bei der Oxydation gehen manche Glycole, besonders primäre, in die entsprechenden Oxydationsproducte über, s. Aethylenglycol; andere zerfallen unter Spaltung der Kohlenstoffkette. 3) Ueber das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, conc. Schwefelsäure, Säurechloride und Säureanhydride s. Ester der Glycole S. 296.

1) **Aethylenglycol,** *Glycol* [1,2-*Aethandiol*] $CH_2OH.CH_2OH$, Schmp. —11,5°, Sdep. 197,5°, spec. Gew. 1,125 (0°), mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist aber in Aether wenig löslich. Es bildet sich aus Aethylen nach den allg. Bildungsw. S. 289 durch Vermittlung von Aethylenbromid, Aethylenchlorhydrin oder durch unmittelbare Oxydation: ferner aus Aethylenoxyd durch Aufnahme von Wasser:

$$\begin{matrix}CH_2 \\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O = \begin{matrix}CH_2OH \\ \dot{C}H_2OH.\end{matrix}$$

Darstellung. Ein Gemenge von 188 gr Aethylenbromid, 138 gr Kaliumcarbonat und ein Liter Wasser wird am Rückflusskühler gekocht, bis alles Aethylenbromid gelöst ist (A. **192**, 240, 250).

Verhalten. 1) Mit Zinkchlorid erwärmt verwandelt es sich unter Wasserabgabe in *Aethylaldehyd* und *Crotonaldehyd.*

2) Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Glycolsäure und Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Das erste Oxydationsproduct, der Glycolaldehyd (S. 309), wird zu leicht weiter oxydirt:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Glycol} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Glycolsäure (S. 329)} \end{matrix} \quad \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \\ \text{Glyoxal (S. 314)} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ CHO \\ \text{Glyoxylsäure} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \\ \text{Oxalsäure.} \end{matrix}$$

3) Auch beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird Glycol unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure oxydirt.

4) Mit Salzsäure liefert es bei 160° *Glycolchlorhydrin*, bei 200° *Aethylenchlorid* (S. 102). 5) Letzteres entsteht auch aus Glycol durch PCl_5. 6) Mit Salpeterschwefelsäure entsteht *Glycoldinitrat*, 7) mit conc. Schwefelsäure die *Glycolschwefelsäure.* 8) Mit Säurechloriden oder Säureanhydriden die Mono- und Diester des Glycols.

Glycolate. Metallisches Natrium löst sich in Glycol zu Natriumglycolat $C_2H_4\begin{smallmatrix} OH \\ ONa \end{smallmatrix}$ und beim Erhitzen auf 170° zu Dinatriumglycolat $C_2H_4(ONa)_2$; beide sind weisse krystallinische Körper, aus denen durch Wasser Glycol zurückgebildet wird. Bei der Einwirkung der Haloïdverbindungen der Alkoholradicale geben sie die entsprechenden Aether.

Polyaethylenglycole. An das Glycol reihen sich die Polyaethylenglycole. Wie das Aethylenoxyd unter Wasseraufnahme in Glycol übergeht, so vermögen sich Aethylenoxyd und Glycol bei 100° in verschiedenen Verhältnissen zu den Polyaethylenglycolen zu vereinigen z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} = O\!\!<\!\begin{matrix} CH_2CH_2OH \\ CH_2CH_2OH \end{matrix} \quad \text{Diaethylenglycol, Sdep. } 250^0$$

$$2\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2{-}O{-}CH_2CH_2OH \\ CH_2{-}O{-}CH_2CH_2OH \end{matrix} \quad \text{Triaethylenglycol, „ } 287^0.$$

Die Polyglycole bilden dicke, hoch siedende Flüssigkeiten, welche sich den Glycolen ganz ähnlich verhalten. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure können sie zu Aethersäuren oxydirt werden; so entsteht aus Diaethylenglycol *Diglycolsäure* (S. 333).

2) **Propylenglycole** $C_3H_6(OH)_2$. Die beiden der Theorie nach möglichen Propylenglycole sind bekannt.

Trimethylenglycol [1,3-*Propandiol*] $CH_2OH.CH_2CH_2OH$, Sdep. 216°, spec. Gew. 1,065 (0°) entsteht aus Trimethylenbromid (B. **16**, 393), ferner aus Glycerin durch Schizomycetengährung neben *n-Butylalkohol* (B. **20**, R. 706). Bei gemässigter Oxydation bildet es *β-Oxypropionsäure* oder *Hydracrylsäure* (S. 336).

α-Propylenglycol [1,2-*Propandiol*] $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$, Sdep. 188°, Spec. Gew. 1,015(0°). entsteht aus Propylenbromid oder -chlorid (S. 102)

und wird am bequemsten durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat gewonnen (B. **13**, 1805). Bei der Oxydation mittelst Platinschwarz bildet es gew. *Milchsäure* (S. 329), mit Chromsäure: *Essigsäure*. Durch Reduction mit HJ geht es in Isopropylalkohol und Isopropyljodid über. Es enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und wird durch Vergährung mittelst *Bacterium termo* optisch activ (B. **14**, 843).

3) **Butylenglycole** $C_4H_8(OH)_2$. Von den 6 theoretisch möglichen Butylenglycolen sind 5 bekannt.

Tetramethylenglycol [1,4-*Butandiol*] $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, Sdep. 202—203°, aus Tetramethylen-dinitramin mit Schwefelsäure (B. **23**, R. 506).

Folgende drei Butylenglycole wurden aus Butylenbromiden erhalten: **α-Butylenglycol** $CH_3CH_2CH(OH)CH_2(OH)$, Sdep. 191—192°; **βγ-Butylenglycol** $CH_3CH(OH)\,CH(OH)CH_3$, Sdep. 183—184°; **Isobutylenglycol** $(CH_3)_2C(OH)CH_2(OH)$, Sdep. 176—178°.

β-Butylenglycol [1,3-*Butandiol*] $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$, Sdep. 207°, aus *Aldol* (S. 309) durch Reduction.

4) **Amylenglycole** $C_5H_{10}(OH)_2$.

Pentamethylenglycol $HO.CH_2.CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, Sdep. 260°, ist aus *Pentamethylendiamin* nach Bildungsweise 4 (S. 289) erhalten worden.

Folgende Amylenglycole wurden aus Amylenbromiden bereitet: **β-Amylenglycol** $CH_3CH_2CH(OH)CH(OH)CH_3$, Sdep. 187°; **α-Isoamylenglycol** $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_2OH$, Sdep. 206°; **β-Isoamylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).CH(OH)CH_3$, Sdep. 177°. [2,4-**Pentandiol**] $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_3$, Sdep. 177°, aus Acetylaceton (S. 317) durch Reduction.

γ-Pentylenglycol $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2OH$, Sdep. 219°, unter theilweiser Spaltung in γ-Pentylenoxyd (S. 295) und Wasser. Es entsteht aus Aceto-propylalkohol (S. 312) durch Reduction.

5) **Hexylenglycole** $C_6H_{12}(OH)_2$.

δ-Hexylenglycol $CH_3CH(OH)[CH_2]_3,CH_2OH$, Sdep. 235° (710 mm) aus *Acetobutylalkohol* (S. 312); geht leicht in δ-Hexylenoxyd über. **Hexamethylenglycol** $HO[CH_2]_6OH$ (B. **27**, 217).

Pinakon, *Tetramethylaethylenglycol* $(CH_3)_2C(OH).C(OH).(CH_3)_2 + 6H_2O$, Schmp. 42°, krystallisirt aus Wasser in quadratischen Tafeln, daher der Name von πίναξ Tafel, die an der Luft verwittern. Wasserfrei schmilzt es bei 38° und siedet bei 171—172°. Es entsteht neben Isopropylalkohol durch Reduction von Aceton mit Natriumamalgam s. Bildungsweise 7 (S. 290).

Merkwürdig ist seine bei den Ketonen (S. 213) bereits hervorgehobene Eigenschaft mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Wasserabspaltung und intramolecularer Atomverschiebung beim Erwärmen in Pinakolin oder Tertiärbutyl-methylketon (S. 213) überzugehen. Das mit dem Pinakolin isomere Tetramethylaethylenoxd (S. 295) ist ebenfalls bekannt, es verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu Pinakon.

Auf dieselbe Weise wie das Pinakon sind durch Reduction einer Reihe aliphatischer Ketone: tetraalkylirte Aethylenglycole dargestellt worden, die man als Pinakone zu bezeichnen pflegt und die sich gegen verd. SO_4H_2 und HCl ebenso wie das Pinakon selbst verhalten.

Diisopropylglycol $[(CH_3)_2CH.CHOH]_2$, Schmp. 51,5°, Sdep. 222—223°, ist nach Bildungsw. 6 aus Isobutyraldehyd erhalten worden (S. 290). Aus Isovaleraldehyd hat man das entsprechende disecundäre Glycol und aus einem

Gemisch von Isobutyl- und Isovaleraldehyd ein gemischtes disecundäres Glycol erhalten. **Methyl-n-propyl-aethylaethylenglycol** $CH_3(C_3H_7).C(OH).C(OH)HC_2H_5$ (B. **27**, R. 166).

B. Ungesättigte Glycole, Olefinglycole.

Ungesättigte zweisäurige Alkohole sind nur wenig untersucht, die einfachsten der Theorie nach denkbaren Vertreter sind nicht bekannt und vielleicht nicht existenzfähig.

Ueber die Auffassung des Furfurans als Oxyd eines unbekannten ungesättigten Glycols siehe S. 295. Ferner siehe Acetonylaceton S. 318.

Hierher gehören das Dibutyryl und das Diisovaleryl, die Einwirkungsproducte von Natrium auf eine ätherische Lösung von Butyrylchlorid und von Isobutyrylchlorid; es sind Ester von Alkylacetylenglycolen (Klinger und Schmitz, B. **24**, 1271).

Dipropylacetylenglycoldibutyrat, *Dibutyryl* $\begin{matrix} CH_3CH_2CH_2\ddot{C}\text{-}OCOC_3H_7 \\ CH_3CH_2CH_2\ddot{C}\text{-}OCOC_3H_7 \end{matrix}$, Sdep. 119—130° (12 mm). **Diisobutylacetylenglycol-diisovaleriat**, *Diisovaleryl* $\begin{matrix} (CH_3)_2CH.CH_2\ddot{C}\text{-}OCOC_4H_9 \\ (CH_3)_2CH\ CH_2\ddot{C}\text{-}OCOC_4H_9 \end{matrix}$, Sdep. 145—155° (12 mm). Beide Verbindungen liefern beim Verseifen statt der Alkylacetylenglycole die entsprechenden α-Ketonalkohole, das Butyroïn und Isovaleroïn (S. 311).

Abkömmlinge der Glycole.

1. Alkoholäther der Glycole.

A. Die **Alkoholäther** der Glycole entstehen aus den Metallglycolaten durch Einwirkung von Alkyljodiden. Die Monoaethyläther des Glycols entstehen auch durch Vereinigung von *Aethylenoxyd* mit Alkohol:

$$\begin{matrix} CH_2ONa \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} + C_2H_5J = NaJ + \begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix}$$ **Glycolmonaethyläther**, Sdep. 127°.

$$\begin{matrix} CH_2ONa \\ \dot{C}H_2ONa \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5J \\ C_2H_5J \end{matrix} = 2NaJ + \begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ \dot{C}H_2OC_2H_5 \end{matrix}$$ **Glycoldiaethyläther**, Sdep. 123°.

Durch Jodwasserstoff werden die neutralen Aether gespalten in Jodalkyle und Glycole (B. **26**, R. 719). Das Glycol selbst ist in verschiedener Art der Aetherbildung fähig.

Mit den Alkoholäthern am nächsten verwandt sind die Polyaethylenalkohole, die im Anschluss an das Aethylenglycol (S. 291) bereits abgehandelt wurden. Das Diaethylenglycol verhält sich zum Glycol wie der Aethyläther zum Aethylalkohol:

$$O\begin{matrix} \diagup CH_2CH_2OH \\ \diagdown CH_2CH_2OH \end{matrix}$$ **Diaethylenglycol** erster Aether d. G. $$O\begin{matrix} \diagup CH_2.CH_3 \\ \diagdown CH_2.CH_3 \end{matrix}$$ *Aethyläther.*

B. Cyclische Aether der Glycole, Alkylenoxyde.

Denkt man sich aus dem Diaethylenglycol, dem ersten Aether des Glycols, ein zweites Molecül Wasser abgespalten, so erhält man das **Diaethylenoxyd** $O\begin{matrix} \diagup CH_2.CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2.CH_2 \diagup \end{matrix}O$, Schmp. 9°, Sdep. 102°, ein polymeres Aethylenoxyd (vgl. pol. Aldehyde), den zweiten Aether des Glycols. Dieser Körper entsteht aus dem rothen krystallinischen Bromadditionsproduct des Aethylenoxyds $(C_2H_4O)_2Br_2$, Schmp. 65°, Sdep. 95°, durch Behandeln mit Quecksilber. Verwandt mit dem Diaethylenoxyd ist der:

Aethylenaethylidenäther $\begin{matrix}CH_2{-}O\\ \vert \\ CH_2{-}O\end{matrix}\!\!>\!CHCH_3$, Sdep. 82,5°, der durch Addition von Aethylenoxyd und Aldehyd entsteht.

Im Diaethylenoxyd liegt ein cyclischer Doppelaether (vgl. S. 328) vor, allein man kennt auch den von Würtz entdeckten einfacheren cyclischen Aether des Glycols, das Aethylenoxyd $\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$, den dritten Aether des Glycols.

Die einfachen cyclischen Aether der Glycole, die Alkylenoxyde, entstehen verschieden leicht, je nachdem die beiden OH Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen oder nicht. Man nennt die Alkylenoxyde, bei denen der Sauerstoff zwei benachbarte Kohlenstoffatome verknüpft, α-Alkylenoxyde, die anderen β-, γ-, δ-Alkylenoxyde. 1) Das Aethylenoxyd selbst und die Alkylaethylenoxyde, sowie die β-Alkylenoxyde (Trimethylenoxyd) stellt man dar aus den sog. *Chlor-* oder *Bromhydrinen* (S. 296), den Monohalogenestern der betreffenden Glycole durch Kalilauge:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\ \vert \\ CH_2Cl\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + KCl + H_2O.$$

2) Die γ- und δ-Alkylenoxyde (γ-Pentylenoxyd, Pentamethylenoxyd) erhält man durch Erhitzen der Glycole mit Schwefelsäure (B. **18**, 3285; **19**, 2843):

$$CH_2\!\!<\!\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\ CH_2CH_2OH\end{matrix} \xrightarrow{SO_4H_2} CH_2\!\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O.$$

Die α-Glycole bilden hierbei, durch Abspaltung von Wasser, je nach ihrer Constitution: ungesättigte Alkohole, oder Aldehyde, oder Pinakoline (S. 213).

Während sich der Aethylenoxydring so leicht spalten lässt, dass das Aethylenoxyd zu Additionsreactionen ebenso befähigt ist, wie der mit ihm isomere Aethylaldehyd, sind die Ringe des Tetra- und Pentamethylenoxyds weit beständiger. Nur durch Halogenwasserstoffsäuren werden auch die letzteren aufgespalten.

Aethylenoxyd $\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$, Sdep. 12,5°, spec. Gew. 0,898 (0°), isomer mit Aethylaldehyd $CH_3.CHO$, ist eine ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit, die neutral reagirt, aber trotzdem aus manchen Metallsalzen allmählich Metalloxydhydrate abzuscheiden vermag (Magn. Rot. und Refract., B. **26**, R. 497):

$$MgCl_2 + 2\begin{matrix}CH_2\\ \vert \\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + 2H_2O = 2\begin{matrix}CH_2OH\\ \vert \\ CH_2Cl\end{matrix} + Mg\!\!<\!\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}.$$

Das Aethylenoxyd ist ausgezeichnet durch seine Additionsfähigkeit. 1) Es mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit allmählich zu *Glycol*. 2) Mit nascirendem Wasserstoff geht es in Aethylalkohol über. 3) Mit Halogenwasserstoff vereinigt es sich zu den sog. Halogenhydrinen, den Monohalogenwasserstoffestern der Glycole, 4a) mit Alkohol verbindet es sich zu Glycolmonoaethyläther, 4b) mit Glycol zu Diaethylenglycol, 4c) mit diesem zu Triaethylenglycol u. s. w. 5) Mit Aldehyd liefert es den Aethylenaethylidenäther (s. o.); 6) mit Essigsäure: Glycolmonacetat, 7) mit Essigsäureanhydrid Glycoldiacetat. 8) Mit Natriumdisulfit liefert es isaethion-

saures Natrium. 9) Ammoniak vereinigt sich mit Aethylenoxyd zu Oxaethylamin. 10) Blausäure bildet mit ihm das Nitril der *Aethylenmilchsäure* oder *Hydracrylsäure*, aus dem man mit Salzsäure die Aethylenmilchsäure selbst erhalten kann (S. 336).

Zum Vergleich stellen wir folgende Additions-Reactionen von Aethylenoxyd und Aldehyd nebeneinander:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!O \begin{cases}\xrightarrow{SO_3HK} CH_2OH \cdot CH_2SO_3K\\ \xrightarrow{NH_3} CH_2OH \cdot CH_2NH_2\\ \xrightarrow{CNH} CH_2OH \cdot CH_2CN\end{cases} \qquad CH_3CH{:}O \begin{cases}\xrightarrow{SO_3HK} CH_3CH<^{OH}_{SO_3K}\\ \xrightarrow{NH_3} CH_3CH<^{OH}_{NH_2}\\ \xrightarrow{CNH} CH_3CH<^{OH}_{CN}\end{cases}$$

α-Propylenoxyd $\begin{matrix}CH_3CH\\CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Sdep. 35⁰, **Isobutylenoxyd** $\begin{matrix}(CH_3)_2C\\CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Sdep. 51—52⁰, **s-Dimethylaethylenoxyd**, Sdep. 56—57⁰, **s-Methylaethyl-aethylenoxyd**, Sdep. 80⁰. **Isopropylaethylenoxyd**, Sdep. 82⁰. **Trimethylaethylenoxyd**, Sdep. 75—76⁰, **Tetramethylaethylenoxyd**, Sdep. 95—96⁰ verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit Wasser zu Pinakon (S. 292).

Trimethylenoxyd $CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>O$, Sdep. 50⁰, Darstellung S. 294.

Tetramethylenoxyd, *Tetrahydrofurfuran* $\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Sdep. 57⁰ (B. **25**, R. 912). **γ-Pentylenoxyd** $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Sdep. 77—780 (S. 292; B. **22**, 2571).

Pentamethylenoxyd $CH_2<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>O$, Sdep. 81—82⁰. **δ-Hexylenoxyd** $CH_2<^{CH_2-CH(CH_3)}_{CH_2-CH_2}>O$, Sdep. 103—104⁰ (S. 292), verbindet sich nicht mit Ammoniak (B. **18**, 3283).

Anhang. Dem Tetramethylenoxyd entspricht das **Furfuran**, das wir als cyclischen Aether eines unbekannten, ungesättigten Glycols auffassen können. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dieses Glycol existenzfähig wäre, es sollte sich vielmehr umlagern in Succindialdehyd (S. 315), und dieser in γ-Butyrolacton (S. 340):

$\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{matrix}\!>\!O$	$\begin{matrix}CH{=}CHOH\\CH{=}CHOH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH{=}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!>\!O$
Tetramethylen-glycol	Tetramethylen-oxyd	unbekannt	Furfuran.

Aus dem Acetylpropylalkohol (S. 312) hat man ferner das 1-Methyldihydrofurfuran erhalten — der ihm entsprechende Alkohol würde sich wohl sofort in Acetylpropylalkohol umlagern (S. 44):

$\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\CH_2.CH_2OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH{=}C(OH).CH_3\\CH_2{-}CH_2OH\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH = C{-}CH_3\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!O$
Acetopropylalkohol	unbekannt.	1-Methyldihydrofurfuran

Denkt man sich den Sauerstoff des Furfurans durch Schwefel und die NH Gruppe ersetzt, so erhält man das Thiofurfuran, wegen seiner ausserordentlichen Aehnlichkeit mit dem Benzol: **Thiophen** genannt, und das **Pyrrol**.

Abgesehen davon, dass die Bindungsverhältnisse in den Ringen dieser heterocyclischen Verbindungen noch nicht völlig sicher erkannt sind, lassen sich auf:

$$\begin{matrix} CH{=}CH\diagdown \\ \dot{C}H{=}CH\diagup \end{matrix} O \qquad \begin{matrix} CH{=}CH\diagdown \\ \dot{C}H{=}CH\diagup \end{matrix} S \qquad \begin{matrix} CH{=}CH\diagdown \\ \dot{C}H{=}CH\diagup \end{matrix} NH$$

Furfuran Tiophen Pyrrol

so zahlreiche Körper zurückführen, welche dieselben Ringe enthalten, dass es zweckmässig ist, diese Verbindungsfamilien später in Gemeinschaft mit anderen verwandten Klassen heterocyclischer Verbindungen abzuhandeln.

2. Ester der zweisäurigen Alkohole oder Glycole.

A. **Ester anorg. Säuren.** a. **Haloïdester der Glycole.** Von den Glycolen und einbasischen Säuren leiten sich neutrale und basische Ester ab. Die neutralen oder secundären Haloïdester der Glycole sind als Dihalogensubstitutionsproducte der Paraffine bereits früher (S. 101) abgehandelt worden. Die basischen oder primären Haloïdester der Glycole bezeichnet man als *Halogenhydrine*.

Die **Halogenhydrine** werden erhalten: 1) Aus den Glycolen durch Erhitzen mit HCl- und HBr-Säure: $\begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} + HCl = H_2O + \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2Cl. \end{matrix}$

Mit Jodwasserstoff findet beim Erhitzen eine weiter gehende Einwirkung statt. Aus Aethylenglycol entsteht Jodaethyl (S. 97).

2) Durch Addition von unterchloriger Säure Cl.OH (s. Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 195) an Olefine (B. **18**, 1767, 2287): $\begin{matrix} CH_2 \\ \Vert \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} + Cl.OH = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ C(CH_3)_2Cl. \end{matrix}$

3) Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Aethylenoxyd und seine Homologen: $\begin{matrix} CH_2\diagdown \\ | \\ CH_2\diagup \end{matrix} O + HCl = \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2Cl. \end{matrix}$

Glycolchlorhydrin, *Aethylenmonochlorhydrin* $CH_2Cl.CH_2OH$, Sdep. 128°, vgl. Chloral S. 196. **Glycolbromhydrin**, Sdep. 147°. **Trimethylenglycolchlorhydrin** $CH_2Cl.CH_2CH_2OH$, Sdep. 160°, aus dem Trimethylenglycol mit HCl Säure. **α-Propylenglycol-α-chlorhydrin** $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$, Sdep. 127°, aus Allylchlorid durch verdünnte Schwefelsäure. **α-Propylenglycol-β-chlorhydrin** $CH_3CHClCH_2OH$, Sdep. 127°, durch Addition von ClOH an Propylen. **Isobutylenglycol-β-chlorhydrin** $Cl.C(CH_3)_2.CH_2OH$, Sdep. 128—130°.

Die primären Haloïdester können auch als Substitutionsproducte der einwerthigen Alkohole aufgefasst werden: Glycolchlorhydrin als Monochloraethylalkohol (S. 127). 1) Durch nascirenden Wasserstoff werden die Halogenhydrine in *primäre Alkohole* umgewandelt. 2) Durch Oxydation entstehen aus Halogenhydrinen, die gleichzeitig primäre Alkohole sind, Halogenfettsäuren, aus Glycolchlorhydrin: *Monochloressigsäure*; aus Trimethylenglycolchlorhydrin: *β-Chlorpropionsäure*; aus α-Propylenglycol-β-chlorhydrin: *α-Chlorpropionsäure*; aus Isobutylenglycol-β-chlorhydrin: *α-Chlor-isobuttersäure*, 3) Durch Alkalien gehen sie in Alkylenoxyde

(S. 294) über. 4) Durch Salze von organischen Säuren liefern sie basische Ester der Glycole, z. B. Glycolchlorhydrin mit Kaliumacetat: Glycolmonacetat $CH_3COO.CH_2.CH_2OH$. 5) Durch Cyankalium werden sie in Nitrile von Oxysäuren übergeführt.

Die **secundären Haloïdester** der Glycole entstehen: 1) Aus den primären Haloïdestern durch HCl- und HBr-Säure; eine Reaction, die schwieriger und erst bei höherer Temperatur erfolgt als der Ersatz der ersten OH Gruppe der Glycole. 2) Durch Addition von Halogenen an Olefine (S. 88).

Die secundären Haloïdester oder Alkylendihaloïde sind das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Glycole, s. S. 289. Ihr Verhalten gegen Alkalimetalle, nascirenden Wasserstoff, Alkalien und Wasser ist früher (S. 103) ausführlich abgehandelt worden. Mit Cyankalium gehen sie in Nitrile halogensubstituirter einbasischer Säuren und in Nitrile von Dicarbonsäuren über, Körperklassen, deren Zusammenhang mit den Glycolen sie vermitteln:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \ddot{C}H_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Br \\ \dot{C}H_2Br \end{matrix} \begin{cases} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} \\ \longrightarrow \begin{matrix} CH_2CN \\ \dot{C}H_2CN \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2CO_2H \\ \dot{C}H_2CO_2H \end{matrix} \end{cases}$$

Aethylencyanid Aethylenbernsteinsäure.

b. **Ester sauerstoffhaltiger Mineralsäuren.** **Glycoldinitrat** $C_2H_4(O.NO_2)_2$, der Salpetersäureester des Glycols, entsteht beim Erwärmen von Aethylenjodid mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung oder durch Auflösen von Glycol in einem Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure:

$$C_2H_4(OH)_2 + 2NO_2.OH = C_2H_4(O.NO_2)_2 + 2H_2O.$$

Letztere Reaction ist für alle Hydroxylverbindungen: die mehrwerthigen Alkohole und polyhydrischen Säuren charakteristisch; der Wasserstoff des Hydroxyls wird durch die Gruppe NO_2 ersetzt.

Glycoldinitrat ist eine in Wasser unlösliche gelbe Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,483 bei 8^0, welche beim Erhitzen explodirt, ähnlich dem sog. Nitroglycerin. Durch Alkalien wird der Ester in Salpetersäure und Glycol verseift.

Glycolschwefelsäure $C_2H_4\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow O.SO_2.OH\end{matrix}$, beim Erwärmen von Glycol mit Schwefelsäure entstehend, ist der Aethylschwefelsäure (S. 145) ganz ähnlich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycol und Schwefelsäure.

B. **Ester von Carbonsäuren.** Bei den Fettsäuren haben wir die Esterbildung mit einwerthigen Alkoholen kennen gelernt. Dieselben Methoden führen zu den Estern der Fettsäuren mit zweiwerthigen Alkoholen oder Glycolen.

1) Aus Haloïdestern der Glycole: Halogenhydrinen und Alkylenhaloïden mit fettsauren Salzen:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2Cl \end{matrix} + CH_3CO_2K = \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2OCO.CH_3 \end{matrix} + KCl.$$

2) Aus Glycolen mit freien Säuren, Säurechloriden oder Säureanhydriden.

3) Dazu kommt die Bildung derartiger Ester durch Addition von

Säuren und Säureanhydriden an Alkylenoxyde, ähnlich wie sich Säureanhydride an Aldehyde addiren:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>\!O + (C_2H_3O)_2O = \begin{matrix}CH_2OCOCH_3\\ \dot{C}H_2OCOCH_3\end{matrix};$$

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{CH_3CHO} + (C_2H_3O)_2O = CH_3CH(OCOCH_3)_2.$$

Glycol-monoacetat $CH_2(OH).CH_2OCOCH_3$, Sdep. 182°, ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Leitet man in dasselbe Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen ein, so entsteht **Glycolchloracetin**, *Essigsäure-chloraethylester* $CH_2Cl.CH_2.O.C_2H_3O$, Sdep. 144°.

Glycoldiacetat $C_2H_4(O.C_2H_3O)_2$ ist eine bei 186° siedende Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,128 bei 0°. Löst sich in 7 Th. Wasser.

α-Propylendiacetat $CH_3.C_2H_3(O.COCH_3)_2$, Sdep. 186°, **Trimethylenglycoldiacetat** $(CH_2)_3(OCOCH_3)_2$, Sdep. 210°.

Die Bildung der Säureester eignet sich zum Nachweis der Anzahl von Hydroxylgruppen in den mehrwerthigen Alkoholen, Zuckerarten und Phenolen. Besonders leicht erfolgt die Bildung der *Benzoësäureester*, indem man die Substanz mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, wobei alle Hydroxyle benzoylirt werden (B. **21**, 2744; **22**, R. 668, 817). Ferner eignet sich dazu die Bildung der *Salpetersäureester*, s. Glycoldinitrat S. 297 und der *Carbaminsäureester* bei der Einwirkung der Isocyansäureester (s. diese) und namentlich des Phenylisocyansäureesters (s. d.).

Carbonsäureester ungesättigter Glycole s. S. 297.

3. Thioverbindungen des Aethylenglycols.

Vergleiche die Schwefelverbindungen der einsäurigen Alkohole (S. 147), der Aldehyde (S. 199) und der Ketone (S. 214).

A. **Mercaptane.** Die dem Aethylenglycol entsprechenden Mercaptane entstehen durch Behandlung von Monochlorhydrin und von Aethylenbromid mit Kaliumsulfhydrat.

Monothioaethylenglycol $CH_2SH.CH_2OH$ liefert mit NO_3H: *Isaethionsäure* (S. 300).

Dithioglycol, *Aethylenmercaptan*, *Aethylenthiohydrat* $CH_2SH.CH_2SH$, Sdep. 146°, spec. Gew. 1,12, riecht mercaptanähnlich. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Es zeigt die Reactionen eines Mercaptans (B. **20**, 461).

B. **Sulfide.** a) Alkyläther der Aethylenmercaptane: **Oxaethylaethylsulfid** $CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$, Sdep. 184°. **Aethylendimethylsulfid** $CH_3S.CH_2CH_2SCH_3$, Sdep. 183°. **Aethylendiaethylsulfid**, Sdep. 188°.

b) Vinylalkyläther des Aethylenmercaptans oder Sulfurane: **Vinylaethyläther** $CH_2{=}CH.S.CH_2CH_2S.C_2H_5$, Sdep. 214°, Bildung siehe weiter unten bei Sulfinverbindungen.

c) **Thiodiglycol** $HO.CH_2CH_2S.CH_2CH_2OH$, diese dem Diglycol entsprechende Thioverbindung ist ebenfalls bekannt (B. **19**, 3259). Dagegen ist das dem Aethylenoxyd entsprechende einfache Aethylensulfid nicht bekannt, wohl aber das dem Diaethylenoxydsulfid entsprechende **Diaethylenoxydsulfon** $O\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!SO_2$, Schmp. 130°, und das **Diaethylendisulfid**.

d) Cyclische Sulfide: **Diaethylendisulfid** $S\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!S$, Schmp. 112°, Sdep. 200°, entsteht aus Aethylenmercaptan, Aethylenbromid und

Natriumaethylat. Erwärmt man Aethylenbromid mit alkoh. Schwefelnatrium, so entsteht zunächst ein polymeres Aethylensulfid $(C_2H_4S)_n$, Schmp. 145⁰, ein weisses amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das durch längeres Kochen mit Phenol in Diaethylendisulfid verwandelt wird (A. **240**, 305; B. **19**, 3263; **20**, 2967).

e) Aethylenmercaptale und Aethylenmercaptole entstehen in analoger Weise aus Aethylenmercaptan durch Aldehyde, Ketone und HCl, wie die Mercaptale (S. 201) und Mercaptole (S. 214) aus Mercaptanen (B. **21**, 1473).

Aethylen-dithioaethyliden $\begin{matrix}CH_2S\\ CH_2S\end{matrix}\!>CH.CH_3$, Sdep. 173⁰.

C. **Diaethylentetrasulfid** $\begin{matrix}CH_2S{-}SCH_2\\ CH_2S{-}SCH_2\end{matrix}$, Schmp. 150⁰, aus Aethylenmercaptan durch Halogene oder Sulfurylchlorid oder Hydroxylamin (B. **21**, 1470).

D. **Sulfinverbindungen.** Mit Aethyljodid verbindet sich Diaethylendisulfid zu **Diaethylendisulfidsulfinaethyljodid** $S\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\ J\end{matrix}$, aus dem durch Destillation mit Natronlauge das sog. **Aethylsulfuran** $\begin{matrix}CH_2{-}S{-}C_2H_5\\ CH_2{-}S{-}C_2H_5\end{matrix}$ (s. o.) gebildet wird, wobei eine Sprengung des 6-gliedrigen Diaethylendisulfidringes stattfindet. Mit anderen Alkyljodiden entstehen homologe Sulfinjodide, die bei gleicher Behandlung homologe Alkylvinylaethylendisulfide, die sog. Sulfurane liefern (A. **240**, 305; B. **20**, 2967).

E. **Sulfone.** Durch Oxydation der offenen und der cyclischen Disulfide mit Kaliumpermanganatlösung entstehen die Disulfone. Alle Sulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich Sulfongruppen befinden, sind verseifbar (Stuffer'sche Regel, B. **26**, 1125).

a. Offene Sulfone: **Aethylen-diaethyl-disulfon**: $\begin{matrix}CH_2SO_2C_2H_5\\ CH_2SO_2C_2H_5\end{matrix}$, Schmp. 137⁰, entsteht 1) aus *Aethylendithioaethyl*, 2) aus Aethylenbromid und aethylsulfinsaurem Natrium, 3) aus aethylendisulfinsaurem Natrium und Aethylbromid. Aus den beiden letzteren Bildungsweisen hat man auf die 6-Werthigkeit des Schwefels in den Sulfonen geschlossen (B. **21**, R. 102).

b. Cyclische Sulfone: **Trimethylendisulfon** $\begin{matrix}CH_2SO_2\\ CH_2SO_2\end{matrix}\!>CH_2$, Schmp. 204—205⁰. **Diaethylendisulfon** $\begin{matrix}CH_2{-}SO_2.CH_2\\ CH_2{-}SO_2.CH_2\end{matrix}$ (B. **26**, 1124) entsteht durch Oxydation aus Diaethylendisulfid.

F. **Sulfonsulfinsäuren** und **Disulfinsäuren**: **Oxyaethylsulfonmethylensulfinsäure** $HO.CH_2CH_2SO_2CH_2.SOOH$, syrupöse Masse. Ihr Baryumsalz entsteht bei der Aufspaltung des Trimethylendisulfons mit Barytwasser. Aus dieser Oxysulfinsäure bildet sich ein cyclischer Ester, der an die cyclischen Ester der Oxycarbonsäuren, an die Lactone erinnert, wenn die Lösung der Oxysulfinsäure unter 40⁰ verdunstet. **Oxaethylsulfonmethylensulfinsäurelacton** $\begin{matrix}CH_2{-}O{-}SO\\ CH_2\;-\;SO_2\end{matrix}\!>CH_2$, Schmp. 164⁰. **Aethylendisulfinsäure** $\begin{matrix}CH_2SOOH\\ CH_2SOOH\end{matrix}$ entsteht durch Reduction der *Aethylendisulfonsäure* (S. 301).

G. Sulfonsäuren.

Isaethionsäure, *Aethylenhydrinsulfosäure*, *Oxaethylsulfosäure* $HO.CH_2CH_2SO_3H$ ist mit der *Aethylschwefelsäure* $HO.SO_2OC_2H_5$ isomer (S. 145). Sie entsteht: 1) Durch Oxydation von Monothioaethylenglycol (S. 298) mit NO_3H. 2) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Taurin oder Amidoisaethionsäure (vgl. Bildung von Glycolsäure aus Glycocoll S. 324):

$$H_2N.CH_2CH_2SO_3H + NOOH = HO.CH_2CH_2SO_3H + N_2 + H_2O.$$

3) Durch Erhitzen von Chlorhydrin mit Dikaliumsulfit. 4) Beim Kochen von *Aethionsäure* (S. 301) mit Wasser (B. **14**, 64; A. **223**, 198). 5) Aus Aethylenoxyd mit Monokaliumsulfit.

Die Isaethionsäure bildet eine dicke, schwierig zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrende Flüssigkeit. Ihre Salze sind sehr beständig und gut krystallisirbar.

Das Baryumsalz ist wasserfrei. Das Ammoniumsalz krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 135°; auf 210—220° erhitzt, geht es in das Ammoniumsalz der **Diisäthionsäure** $O(CH_2CH_2SO_3NH_4)_2$ (B. **14**, 65) über. Isaethionsäureaethylester, Sdep. 120° (B. **15**, 947).

Durch Chromsäure geht die Isaethionsäure in *Sulfoessigsäure* über (S. 343). Durch PCl_5 wird sie in das **Chloraethylensulfosäurechlorid** $Cl.CH_2CH_2SO_2Cl$, Sdep. 200° umgewandelt, das beim Kochen mit Wasser **Chloraethylsulfonsäure** $Cl.CH_2.CH_2.SO_2OH$ bildet (A. **223**, 212).

Taurin, *Amidoisaethionsäure*, *Amidoaethylsulfosäure* $\begin{matrix}CH_2NH_2\\ \dot{C}H_2SO_3H\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH_2\text{--}NH_3\\ \dot{C}H_2\text{-}\dot{S}O_3\end{matrix}$ (1824 von Gmelin entdeckt, von Redtenbacher 1846 der früher übersehene S Gehalt erkannt) soll im Anschluss an die Isaethionsäure und Chloraethylensulfosäure schon hier beschrieben werden, da es zu den genannten Säuren in den nächsten genetischen Beziehungen steht. Es findet sich in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure (s. d.) in der Galle des Ochsen (daher der Name: von ταῦρος, Ochse) und vieler anderer Thiere, wie auch in verschiedenen anderen thierischen Secreten. Es entsteht aus der Taurocholsäure durch Spaltung mit Salzsäure:

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{\begin{matrix}CH_2NH(C_{24}H_{39}O_4)\\ \dot{C}H_2SO_3H\end{matrix}} \xrightarrow[H_2O]{HCl} \underset{\text{Taurin}}{\begin{matrix}CH_2NH_3\\ \dot{C}H_2SO_3H\end{matrix}} + \underset{\text{Cholsäure.}}{C_{24}H_{40}O_5}$$

Künstlich erhält man es durch Erhitzen der *Chloraethylsulfosäure* $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$ mit wässerigem Ammoniak (Kolbe 1862, A. **122**, 33).

Diese Synthese setzt die Synthese des Aethylens oder des Aethylalkohols (S. 121) voraus. Beide Körper liefern mit SO_3 Carbylsulfat, einen Abkömmling der Isaethionsäure. Folgendes Schema veranschaulicht den Gang der Synthese:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_3 \\ \text{Alkohol} \end{matrix} \xrightarrow{2SO_3} \begin{matrix} CH_2OSO_2\diagdown \\ \dot{C}H_2SO_2 \diagup \end{matrix} O \\ \text{Carbylsulfat} \xrightarrow[\text{kalt}]{H_2O} \begin{matrix} CH_2OSO_3H \\ \dot{C}H_2SO_3H \\ \text{Aethionsäure} \end{matrix} \xrightarrow[\text{heiss}]{H_2O} \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2SO_3H \\ \text{Isoaethionsäure} \end{matrix}$$

$$\xleftarrow{2PCl_5}$$

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ \dot{C}H_2SO_2Cl \\ \text{Chloraethylsulfon-} \\ \text{säurechlorid} \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} CH_2Cl \\ \dot{C}H_2SO_2OH \\ \text{Chloraethyl-} \\ \text{sulfonsäure} \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ \dot{C}H_2SO_3H \\ \text{Taurin} \end{matrix}$$

Ferner entsteht Taurin durch Vereinigung von *Vinylamin* mit schwefliger Säure beim Eindampfen (S. 168).

Das Taurin krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser aber leicht löslich sind. Es schmilzt und zersetzt sich gegen 240°. Es enthält die Gruppen NH_2 und SO_3H, ist daher zugleich Base und Sulfosäure; da beide Gruppen sich neutralisiren, so reagirt es neutral. Man kann es daher als cyclisches Ammoniumsalz auffassen, wie dies die zweite Constitutionsformel zum Ausdruck bringt. Es vermag mit Alkalien Salze zu bilden. Aus der Lösung in Säuren scheidet es sich unverändert aus (vgl. Glycocoll S. 349).

Durch salpetrige Säure wird das Taurin in Isaethionsäure (S. 300) übergeführt. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird es nicht verändert; beim Schmelzen mit Kalihydrat aber zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.CH_2SO_3K + 2KOH = CH_3CO_2K + SO_3K_2 + NH_3 + H_2.$$

Nach dem innerlichen Genuss von Taurin tritt im Harn **Taurocarbaminsäure** $NH_2CONH.CH_2\text{-}CH_2SO_3H$ auf.

Taurobetaïn $\begin{matrix} CH_2 - N(CH_3)_3. \\ \dot{C}H_2\text{-}SO_2\dot{O} \end{matrix}$ Das dem Betaïn (s. d.) analoge Taurobetaïn entsteht durch Methylirung von Taurin.

Aethionsäure $\begin{matrix} CH_2OSO_3H \\ \dot{C}H_2SO_3H \end{matrix}$ der saure Schwefelsäureester der Isaethionsäure entsteht aus dem sog. Carbylsulfat durch Wasseraufnahme. Sie ist zugleich Sulfosäure und saurer Ester. Sie ist daher zweibasisch und zerfällt, entsprechend ihrer Constitution, beim Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isaethionsäure.

Carbylsulfat $\begin{matrix} CH_2\text{-}O\text{-}SO_2\diagdown \\ \dot{C}H_2 - SO_2 \diagup \end{matrix} O$, das *Anhydrid* der *Aethionsäure* (A. **223**, 210) entsteht, wenn man die Dämpfe von SO_3 in wasserfreien Alkohol leitet, sowie durch directe Vereinigung von Aethylen und $2SO_3$.

Aethylendisulfosäure $\begin{matrix} CH_2SO_3H \\ \dot{C}H_2SO_3H \end{matrix}$ in Wasser leicht löslich, schmilzt wasserfrei bei 94° und entsteht durch Oxydation von Glycolmercaptan und Aethylenrhodanid mit conc. Salpetersäure; durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether; beim Kochen von Aethylenbromid mit einer conc. Lösung von Kaliumsulfit (vgl. Aethylendisulfinsäure S. 299).

4. Stickstoffverbindungen der Glycole.

A. **Nitroverbindungen.** Von den dem Glycol entsprechenden beiden Nitroverbindungen ist nur die primäre bekannt.

Nitroaethylalkohol, *Glycolnitrohydrin* $CH_2(NO)_2CH_2OH$ entsteht durch Umsetzung von Glycoljodhydrin mit Silbernitrit. Schweres Oel. Von secundären Nitroverbindungen ist nur das ebenso aus Trimethylenjodid entstehende [1-3-*Dinitropropan*] $NO_2CH_2CH_2CH_2NO_2$ bekannt. Alle anderen Dinitroparaffine enthalten beide Nitrogruppen an demselben Kohlenstoffatom, sie sind Abkömmlinge von Aldehyden oder Ketonen S. 158.

B. Amine und Ammoniumverbindungen der Glycole.

Wie sich von den Glycolen zwei Reihen von Glycolaten, von Estern, von Mercaptanen u. s. w. ableiten, entsprechen denselben auch zwei Reihen von Aminen, z. B. dem

$$\underset{\text{Glycol}}{HO.CH_2CH_2.OH} \qquad \underset{\text{Oxaethylamin}}{HO.CH_2CH_2.NH_2} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Aethylendiamin.}}{NH_2.CH_2.CH_2.NH_2}$$

Die Amine der Glycole zerfallen daher in zwei Klassen: 1) in die Oxalkylamine und ihre Abkömmlinge; 2) in Alkylendiamine und ihre Abkömmlinge.

a. **Oxalkylbasen** oder **Hydramine** und ihre Abkömmlinge.

Bildungsweisen: 1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogenhydrine. 2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkylenoxyde. Bei beiden Reactionen entstehen primäre, secundäre und tertiäre Oxalkylbasen, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix}CH_2OH\\ \dot{C}H_2NH_2\end{matrix} \quad \text{Oxaethylamin od. Amidoaethylalkohol (S. 127)}$$

$$2\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix}CH_2(OH).CH_2\\ CH_2(OH).CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{Dioxaethylamin od. Imidoaethylalkohol}$$

$$3\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix}CH_2(OH)CH_2\diagdown\\ CH_2(OH)CH_2-N\\ CH_2(OH)CH_2\diagup\end{matrix} \quad \text{Trioxaethylamin od. Azoaethylalkohol.}$$

3. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Allylamine unter Addition von Wasser (B. **16**, 532) oder durch Eindampfen mit Salpetersäure, wobei Vinylamin (S. 168) Oxaethylamin liefert.

4. Durch Anwendung der Phtalimidreaction s. S. **305**, **306**. Man lässt Alkylenhaloïde auf Phtalimidkalium einwirken und erhitzt des Reactionsproduct mit Schwefelsäure auf 200—230°:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>\!NK \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>\!NCH_2.CH_2Br \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + \begin{matrix}NH_2CH_2CH_2OH\\HBr\end{matrix}$$

Die dialkylirten Oxaethylaminbasen werden auch als Alkamine oder Alkine bezeichnet, ihre Carbonsäureester als Alkeïne (s. Tropeïn) (B. **15**, 1143).

Die Oxaethylaminbasen bilden dicke, stark alkalische Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation zersetzen. Man trennt diese Basen durch fractionirte Krystallisation ihrer Chlorhydrate oder deren Platindoppelsalze.

Oxaethylamin, *Amidoaethylalkohol* $CH_2(OH).CH_2NH_2$ entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen. **Oxaethylmethylamin** $CH_2(OH)CH_2NHCH_3$

siedet bei 130—140⁰ und entsteht aus Aethylenchlorhydrin mit Methylamin bei 110⁰. **Oxaethyldimethylamin**, *Dimethylaethylalkin* $CH_2(OH).CH_2N(CH_3)_2$ aus Aethylenchlorhydrin und $NH(CH_3)_2$ (B. **14**, 2408), ferner durch Spaltung von Morphin (B. **22**, 1115). Homologe und Alkine cyclischer secundärer Basen s. B. **14**, 1876, 2406; **15**, 1143.

In nächster Beziehung zu dem Oxaethylamin, Methyl- und Dimethyloxaethylamin steht das seiner physiologischen Bedeutung wegen wichtige:

Cholin, *Oxaethyltrimethylammoniumhydroxyd*, *Bilineurin*, *Sinkalin* $\begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2N(CH_3)_3.OH. \end{matrix}$ Es ist im Thierorganismus sehr verbreitet, namentlich im Hirn und im Eidotter, in welchen es als Lecithin, einer Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren, enthalten ist. Es findet sich auch im Hopfen und ist daher im Bier enthalten. Ferner entsteht es aus *Sinapin*, dem Alkaloïde von *Sinapis alba*, durch Kochen mit Alkalien, daher der Name Sinkalin. Im Fliegenschwamm findet es sich neben Muscarin $(HO)_2CHCH_2N(CH_3)_3OH$ (?) (B. **27**, 166) (S. 310).

Geschichte. Diese Base wurde 1862 von A. Strecker in der Schweins- und Rindsgalle gefunden und von ihm Cholin, von χολή Galle, genannt. Liebreich erhielt es aus Protagon, einem Bestandtheil der Nervensubstanz und nannte es anfangs *Neurin* von νεῦρον Nerv, später Bilineurin, um es von der entsprechenden Vinylbase, der der Name *Neurin* blieb, zu unterscheiden. Baeyer klärte die Constitution des Cholins auf und Würtz lehrte es synthetisch bereiten, durch Einwirkung von Trimethylamin auf eine concentrirte wässerige Lösung von Aethylenoxyd:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O + N(CH_3)_3 = \begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2N(CH_3)_3.OH. \end{matrix}$$

Aus Aethylenchlorhydrin und Trimethylamin entsteht das Chlorhydrat des Cholins.

Das Cholin ist ein an der Luft zerfliesslicher Körper, reagirt stark alkalisch und absorbirt Kohlensäure. Das Platindoppelsalz $(C_5H_{14}ONCl)_2.PtCl_4$ bildet rothgelbe in Alkohol unlösliche Tafeln.

Isocholin $CH_3CH(OH)N(CH_3)_3OH$ aus Aldehydammoniak (B. **16**, 207).
Homocholin $HO.CH_2CH_2CH_2.N(CH_3)_3OH$ (B. **22**, 3331).

Neurin, *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat* $CH_2{=}CH{-}N(CH_3)_3OH$. Diese dem Cholin entsprechende Verbindung entsteht aus Cholin bei der Fäulniss und durch Kochen mit Barytwasser und ist auch aus der Gehirnsubstanz gewonnen worden. Es findet sich unter den bei der Fäulniss von Eiweissstoffen, namentlich in Leichen entstehenden Ptomaïnen. Es entsteht aus dem dem Cholin entsprechenden Bromid — erhalten durch Behandlung von Aethylenbromid mit Trimethylamin — und dem Jodid —, erhalten durch Einwirkung von HJ auf Cholin — durch feuchtes Silberoxyd:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2N(CH_3)_3OH \\ \text{Cholin} \end{matrix} \xrightarrow{2HJ} \begin{matrix} CH_2J \\ \dot{C}H_2N(CH_3)_3J \end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{Ag_2O} \begin{matrix} CH_2 \\ \ddot{C}HN(CH_3)_3OH \\ \text{Neurin.} \end{matrix}$$

Das Neurin ist im Gegensatz zu dem unschädlichen Cholin äusserst giftig.

Betaïn, *Oxyneurin*, *Lycin*, *Trimethylglycocoll* $\begin{matrix} COO \\ | \quad \diagdown \\ CH_2N(CH_3)_3 \end{matrix}$ steht in naher Beziehung zum Cholin, aus dem es durch Oxydation gewonnen wird (Liebreich, B. **2**, 13):

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ \dot{C}H_2N(CH_3)_3OH \end{matrix} \xrightarrow{2O} \begin{matrix} COOH \\ \dot{C}H_2N(CH_3)_3OH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} COO \\ \dot{C}H_2\overset{\diagdown}{N}(CH_3)_3. \end{matrix}$$

Sein Chlorhydrat entsteht synthetisch aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (B. **2**, 167; **3**, 161):

$$Cl.CH_2CO_2H + N(CH_3)_3 = Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H.$$

Ferner wird es durch Methylirung von Glycocoll oder Amidoessigsäure $NH_2CH_2CO_2H$ (S. 349) mit Methyljodid, Aetzkali und Holzgeist erhalten (S. 351). Fertig gebildet kommt das Betaïn in der Runkelrübe (Scheibler, B. **2**, 292; **3**, 155), *Beta vulgaris*, vor, ist daher in der Rübenzuckermelasse enthalten und ermöglicht deren Benutzung zur Gewinnung von Trimethylamin. Ferner findet es sich in den Blättern und Stengeln von *Lycium barbarum*, im Baumwollsamen und in den Malz- und Weizenkeimen (B. **26**, 2151).

Es krystallisirt mit $1H_2O$ in zerfliesslichen Krystallen, in denen das Hydroxyd der Säure $HO.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$ vorliegt. Bei 100° verliert dieses Ammoniumhydroxyd ein Molecül Wasser und es entsteht das cyclische Ammoniumsalz: $\begin{matrix} COO \\ | \quad \diagdown \\ CH_2N(CH_3)_3. \end{matrix}$

Diaethylenimidoxyd, *Morpholin* $O\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\rangle NH$, aus Dioxaethylamin durch Erhitzen mit HCl auf 160° und Destillation mit Kalilauge. Homologe Morpholine s. B. **22**, 2081. Dieselbe Atomgruppirung wie im Morphin soll sich auch im *Morphin* befinden, daher der Name.

Diacetonalkamin $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2CH(OH)CH_3$, Sdep. 174—175°, entsteht durch Reduction von *Diacetonamin* (S. 215) (A. **183**, 290).

b. **Halogenalkylamine** oder Halogenwasserstoffsäureester der Oxyalkylamine. Die freien Verbindungen sind in Wasser löslich und wenig beständig, sie wandeln sich leicht um in Salze cyclischer Imide, z. B. Chloramylamin $ClCH_2(CH_2)_4NH_2$ in Pentamethylenimid- oder Piperidinchlorhydrat $\dot{C}H_2(CH_2)_4\dot{N}H.HCl$. Bildungsweisen: 1. Durch Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Amine wie Vinyl- oder Allylamin S. 168 (B. **21**, 1055; **24**, 2627, 3220). 2. Aus Oxalkylaminen durch Halogenwasserstoff s. Neurin S. 303. 3. Aus Halogenalkylphtalimiden durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren (B. **21**, 2665; **22**, 2220; **23**, 90), z. B.:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]CO\end{matrix}\right\rangle NCH_2CH_2Br \xrightarrow[2H_2O]{HBr} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO_2H\\ [2]CO_2H\end{matrix}\right. + Br.CH_2CH_2NH_2.HBr$$

Bromaethylphtalimid o-Phtalsäure.

4. oder man setzt die Nitrile halogensubstituirter Säuren mit Phenolnatrium um, reducirt und erhitzt mit Halogenwasserstoffsäure (B. **24**, 3231; **25**, 415):

$$Cl.CH_2CH_2CH_2CN + NaOC_6H_5 = C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2CN + NaCl$$

$$C_6H_5OCH_2[CH_2]_2CN \xrightarrow{4H} C_6H_5OCH_2[CH_2]_2CH_2NH_2 \xrightarrow{2HCl} ClCH_2[CH_2]_3NH_2.HCl$$

Man kennt: **Chlor-, Brom-, Jod-aethylamin** $JCH_2CH_2NH_2$; **β-Brompropylamin** $Br.CH_2CH_2CH_2NH_2$; **γ-Chlorbutylamin** $Cl.CH_2[CH_2]_3.NH_2$; **δ-Chloramylamin** $ClCH_2(CH_2)_4NH_2$. Die beiden letzteren liefern unter Abspaltung von HCl Tetramethylen- und Pentamethylenimid (S. 308).

c. Schwefelhaltige Abkömmlinge des Oxaethylamins.

Aminoaethylmercaptanchlorhydrat $HCl.NH_2.CH_2CH_2SH$, Schmp. 70—72°; **Thioaethylamin** $(NH_2CH_2CH_2)_2S$, Sdep. 231—233°; **Diaminoaethyldisulfidchlorhydrat** $(NH_2CH_2CH_2S)_2 2HCl$, Schmp. 253°; **Diaminoaethylsulfon** $(NH_2 CH_2CH_2)_2SO_2$ sind vom Bromaethylphtalimid ausgehend dargestellt worden (B. **22**, 1138; **24**, 1112, 2132, 3101).

Taurin, *Amidoisaethionsäure* $NH_2CH_2CH_2SO_3H$ ist im Anschluss an die Isaethionsäure abgehandelt worden (S. 300).

2. Alkylendiamine.

Aehnlich den einwerthigen Alkylen vermögen auch die zweiwerthigen Alkylene durch Ersatz von je zwei Wasserstoffatomen in zwei Molecülen Ammoniak primäre, secundäre und tertiäre Diamine zu bilden. Dieselben sind zweisäurige Basen, welche sich direct mit 2 Aeq. der Säuren zu Salzen verbinden. Einige Diamine sind unter den sog. Ptomaïnen oder Fäulnissalkaloïden (B. **20**, R. 68) aufgefunden worden und deshalb bemerkenswerth, z. B. das Tetramethylendiamin oder Putrescin und das Pentamethylendiamin oder Cadaverin.

Bildungsweisen: 1) Durch Erhitzen der Alkylenbromide mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° (S. 160):

$$Br.CH_2CH_2Br + 2NH_3 = \underset{\text{Aethylendiamin}}{NH_2CH_2CH_2NH_2.2HBr}$$

$$2BrCH_2CH_2Br + 4NH_3 = \underset{\text{Diaethylendiamin.}}{NH\left\langle\begin{matrix}CH_2CH_2\\ CH_2CH_2\end{matrix}\right\rangle NH.2HBr} + 2NH_4Br$$

$$3BrCH_2CH_2Br + 6NH_3 = \underset{\text{Triaethylendiamin.}}{N\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2 \diagdown\\ -CH_2CH_2-\\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup\end{matrix}N.2HBr} + 4NH_4Br$$

Aus den HBr Salzen scheidet man mit Kalilauge die freien Diamine ab und trennt sie dann durch fractionirte Destillation.

2) Durch Reduction a) der Alkylendicyanide oder Nitrile der Dicarbonsäuren (s. d.) mittelst Natrium und absolutem Alkohol (S. 162, B. **20**, 2215):

$$\begin{matrix} CN \\ \dot{C}N \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} CH_2NH_2 \\ \dot{C}H_2NH_2 \end{matrix}; \qquad \begin{matrix} CH_2CN \\ \dot{C}H_2CN \end{matrix} + 8H = \begin{matrix} CH_2CH_2NH_2 \\ \dot{C}H_2CH_2NH_2 \end{matrix}$$

Dicyan, Aethylendiamin; Aethylencyanid, Tetramethylendiamin.

b) durch Reduction der Oxime und c) der Hydrazone von Dialdehyden und Diketonen.

Bei einigen dieser Reductionsreactionen hat man neben der Bildung von Diaminen das Auftreten cyclischer Imide beobachtet; bei der Reduction von Aethylencyanid neben Tetramethylendiamin das Tetramethylenimid s. u.

3) Aus Alkylendiphtalimiden durch Erhitzen mit HCl:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [2]CO\end{cases}\!\!>N[CH_2]_3N<\!\!\begin{cases}CO[1] \\ CO[2]\end{cases}C_6H_4 \xrightarrow[4H_2O]{2HCl} \begin{matrix} 2C_6H_4(CO_2H)_2 \\ HCl.NH_2.CH_2CH_2CH_2NH_2HCl \end{matrix}$$

Trimethylendiphtalimid — Trimethylendiaminchlorhydrat.

Eigenschaften. Die Alkylendiamine bilden Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Körper von eigenthümlichem Geruch, der bei den flüchtigen dem Ammoniakgeruch ähnlich ist und an Piperidin erinnert. Sie rauchen schwach an der Luft und ziehen CO_2 daraus an.

Verhalten. In die Amidogruppen der Diamine lassen sich auf analoge Weise wie in die Amidogruppe der Monamine Alkohol- und Säureradicale einführen. Die Bildung der Dibenzoylverbindungen, wie $C_2H_4(NH.CO.C_6H_5)_2$, beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, eignet sich zum Nachweis der Diamine (B. **21**, 2744).

Mit Wasser vermögen sich die Diamine zu sehr beständigen Ammoniumoxyden zu vereinigen, die erst bei der Destillation über Kalihydrat wieder Wasser ausscheiden:

$$\begin{matrix} CH_2NH_2 \\ \dot{C}H_2NH_2 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2NH_3 \\ \dot{C}H_2NH_3 \end{matrix}\!\!>O \text{ Aethylendiaminhydrat.}$$

Durch Austritt von Ammoniak gehen sie in cyclische Imide über.

Aethylendiamin $NH_2CH_2CH_2NH_2$, Schmp. +8,5°, Sdep. 116,5°, bildet mit Wasser das Aethylendiaminhydrat, Schmp. +10°, Sdep. 118°. Das Aethylendiamin reagirt stark alkalisch und riecht ammoniakähnlich. Durch salpetrige Säure wird es in Aethylenoxyd umgewandelt.

Das Aethylendiamin und $\alpha\beta$-Propylendiamin verbinden sich, ähnlich den Orthodiaminen der Benzolreihe, mit Orthodiketonen wie Phenanthrenchinon und Benzil zu *Tetrahydropyrazin*-derivaten, den *Chinoxalinen* ähnlich gebaute Verbindungen. Ferner verbinden sie sich mit Benzaldehyd und Benzoketonen (B. **20**, 276; **21**, 2358).

Diacetylaethylendiamin $(\text{-}CH_2NHCOCH_3)_2$, Schmp. 172°, liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine cyclische, den *Glyoxalinen* nahe stehende Amidinbase, das Aethylenaethenylamidin. Aehnlich reagiren die entsprechenden Propylen- und Trimethylendiaminderivate:

$$\begin{matrix} CH_2NHCOCH_3 \\ \dot{C}H_2NHCOCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\text{-}NH \\ \dot{C}H_2\text{-}N \end{matrix}\!\!>C.CH_3 + CH_3CO_2H$$

Diacetaethylendiamin — Aethylen-aethenylamidin, Schmp. 88°, Sdep. 223°.

Propylendiamin $CH_3CH(NH_2)CH_2NH_2$, Sdep. 119—120° (B. **21**, 2359).

Trimethylendiamin $NH_2.CH_2CH_2CH_2NH_2$, Sdep. 135—136° (B. **17**, 1799, **21**, 2670), wird nach Bildungsweise 1) und 3), sowie durch Reduction von 1,3-Dinitropropan (S. 159) erhalten.

Tetramethylendiamin [1,4-*Diaminobutan*], *Putrescin* $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, Schmp. 27°, nach Bildungsweise 2a aus Aethylencyanid, nach Bildungsweise 2b aus Succinaldehyddioxim (S. 321) (B. **22**, 1970). Das Tetramethylendiamin ist identisch mit dem aus Fäulnissproducten gewonnenen Putrescin (B. **21**, 2938).

[**1,4-Diaminopentan**] $CH_3CH(NH_2).CH_2CH_2CH_2NH_2$, Sdep. 172°, entsteht aus Brenzweinsäurenitril nach Bildungsweise 2a.

[**2,5-Diaminohexan**] $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$, Sdep. 175°, aus dem Di-phenylhydrazon des Acetonylacetons (S. 317) nach Bildungsweise 2c.

[**1,4-Diamino-2-methylpentan**] $CH_3CH(NH_2)CH_2CH(CH_3).CH_2NH_2$, Sdep. 175°, aus α-Methyllävulindialdoxim nach Bildungsweise 2b (B. **23**, 1790).

Pentamethylendiamin, *Cadaverin* [1,5-*Diaminopentan*] $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, Sdep. 178—179°, entsteht aus Trimethylencyanid nach Bildungsweise 2a (B. **18**, 2956; **19**, 780). Es ist identisch mit dem aus verwesenden Leichen abgeschiedenen Cadaverin (B. **20**, 2216, R. 69).

Isomer mit dem Pentamethylendiamin ist das bei der Fäulniss von Fleisch und Fischen entstehende Neuridin $C_5H_{14}N_2$ (B. **18**, 86).

1,10-Dekamethylendiamin $NH_2CH_2(CH_2)_8.CH_2NH_2$, Schmp. 61,5°, Sdep. 140° (12 mm) aus Sebacinsäurenitril nach Bildungsw. 2a (B. **25**, 2253).

3. **Cyclische Alkylenimide.** Von diesen Verbindungen sind drei besonders wichtig: 1) das Diaethylendiamin, Piperazin oder Hexahydropyrazin, 2) Tetramethylenimid oder Tetrahydropyrrol und 3) Pentamethylenimid, Hexahydropyridin oder Piperidin, das basische Spaltungsproduct des im Pfeffer vorkommenden Pflanzenalkaloïdes Piperin.

Bildungsweisen. 1) Aus Chlorhydraten der Diamine beim Erhitzen durch Abspaltung von Ammoniak als Salmiak z. B.:

$$\underset{\text{Pentamethylendiaminchlorhydrat}}{ClHNH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2HCl} = \underset{\text{Pentamethylenimid, Piperidin.}}{\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH}.HCl} + NH_4Cl$$

2) Aus Halogenalkylaminen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff z. B. durch Erhitzen des Chlorhydrates oder durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge (B. **24**, 3231; **25**, 415):

$$\underset{\varepsilon\text{-Chloramylamin}}{ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2} = \underset{\text{Piperidinchlorhydrat.}}{\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH}.HCl}$$

3) Neben Diaminen bei der Reduction von Alkylendicyaniden.

Das einfachste cyclische Alkylenimid, das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylenimid $NH\langle{CH_2 \atop CH_2}$ ist nicht bekannt, dagegen kennt man den dem Diaethylenoxyd (S. 293), Diaethylendisulfid (S. 298) und Diaethylenimidoxyd oder Morpholin (S. 304) entsprechenden Körper: das Diaethylendiamid oder Piperazin:

$$\underset{\text{Diaethylenoxyd}}{O\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle O} \quad \underset{\text{Diaethylendisulfid}}{S\langle{CH_2CH_2 \atop CH_2CH_2}\rangle S} \quad \underset{\text{Diaethylenimidoxyd Morpholin}}{O\langle{CH_2CH_2 \atop CH_2CH_2}\rangle NH} \quad \underset{\text{Diaethylendiamin Piperazin.}}{NH\langle{CH_2CH_2 \atop CH_2CH_2}\rangle NH.}$$

Diaethylendiamin, *Piperazin, Hexahydropyrazin* $NH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\rangle NH$, Schmp. 104°, Sdep. 145—146°, wurde zuerst durch Einwirkung von

NH_3 auf Aethylenchlorid erhalten. Es entsteht durch Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat (B. **21**, 758) und durch Reduction von *Pyrazin* $N\langle{}^{CH=CH}_{CH-CH}\rangle N$ (B. **26**, 724). Technisch wird es aus *Diphenyldiaethylendiamin*, dem Einwirkungsproduct von Anilin auf Aethylenbromid bereitet, indem man dasselbe in die p-Dinitrosoverbindung umwandelt und diese spaltet in p-Dinitrosophenol und Diaethylendiamin:

$$C_6H_5N\langle{}^{[CH_2]_2}_{[CH_2]_2}\rangle NC_6H_5 \rightarrow NOC_6H_4N\langle{}^{[CH_2]_2}_{[CH_2]_2}\rangle N.C_6H_4NO \rightarrow NH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle NH.$$

Das Diaethylendiamin oder Piperazin ist eine starke, in Wasser lösliche Base, die durch Destillation über Zinkstaub in *Pyrazin* (s. d.) übergeht (B. **26**, R. 441). Besonders wichtig ist die Eigenschaft des Piperazins, mit *Harnsäure* ein noch beträchtlich leichter als das Lithiumsalz lösliches Salz zu bilden. Seine stark alkalisch reagirenden, verdünnten Lösungen werden daher als Medikament gegen alle Leiden empfohlen, die wie Gicht, auf die Ablagerung von Harnsäure im menschlichen Organismus zurückzuführen sind (B. **24**, 241).

Trimethylenimid $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle NH$, Sdep. 66—70° (B. **23**, 2727).

Tetramethylenimid, *Tetrahydropyrrol*, *Pyrrolidin* $\begin{matrix}CH_2CH_2\\ \vert \\ CH_2CH_2\end{matrix}\rangle NH$, Sdep. 87°, entsteht aus Tetramethylendiamin nach Bildungsweise 1), aus δ-Chlorbutylamin mit Kalilauge nach Bildungsweise 2), (B. **24**, 3231), durch Reduction von Pyrrolin, dem ersten Reductionsproduct des Pyrrols (B. **18**, 2079) und von Succinimid (s. Bernsteinsäure) (B. **20**, 2215):

$$\underset{\text{Pyrrol}}{\begin{matrix}CH=CH\\ CH=CH\end{matrix}\rangle NH} \xrightarrow{2H} \underset{\text{Pyrrolin}}{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH=CH\end{matrix}\rangle NH} \xrightarrow{2H} \underset{\text{Pyrrolidin, Tetramethylenimid.}}{\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\rangle NH}$$

Das Tetramethylenimid riecht ähnlich wie Piperidin. **Tetramethylennitrosamin** C_4H_8NNO, Sdep. 214° (B. **21**, 290).

β-Methylpyrrolidin $\begin{matrix}CH_3CH-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\rangle NH$, Sdep. 103° (B. **20**, 1654). **α-Methylpyrrolidin** $\begin{matrix}CH_2-CH-&-CH_3\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\rangle NH$, Sdep. 97°, aus *γ-Valerolactam* (S. 355). **1,4-Dimethylpyrrolidin** $\begin{matrix}CH_2CH(CH_3)\\ CH_2CH(CH_3)\end{matrix}\rangle NH$, Sdep. 107° (B. **22**, 1859).

Pentamethylenimid, *Piperidin*, *Hexahydropyridin* $CH_2\langle{}^{CH_2CH_2}_{CH_2CH_2}\rangle NH$, Sdep. 106°, entsteht nach den Bildungsweisen 1, 2 (B. **25**, 415) und 3 (S. 305, 306), ferner aus Piperin (s. d.) und durch Reduction von Pyridin, in das es auch durch Oxydation umgewandelt werden kann:

$$CH\begin{matrix}\nearrow CH\text{—}CH \searrow \\ \searrow CH{=}CH \nearrow\end{matrix}N \underset{\text{so}}{\overset{6H}{\rightleftarrows}} CH_2\begin{matrix}\nearrow CH_2\text{—}CH_2 \searrow \\ \searrow CH_2\text{—}CH_2 \nearrow\end{matrix}NH$$

Pyridin — Piperidin.

Es steht also das Piperidin in einem ähnlichen Verhältniss zum Pyridin, wie das Pyrrolidin zum Pyrrol.

Das Tetramethylenimid und das Pentamethylenimid verknüpfen demnach die Pyrrolgruppe und die Pyridingruppe mit einfachen aliphatischen Substanzen, den Diaminen und ihren Grundkörpern, den Glycolen.

Die Pyrrolverbindungen und die Pyridinverbindungen werden später bei den heterocyclischen Ringsystemen im Zusammenhang mit verwandten Körpergruppen abgehandelt und alsdann werden wir auf das Pyrrolidin und Piperidin noch einmal zurückkommen.

---

2. Aldehydalkohole.

Die Aldehydalkohole enthalten ausser einem alkoholischen Hydroxyl noch eine Aldehydgruppe CHO und zeigen daher zugleich die Eigenschaften eines Alkohols und eines Aldehyds (S. 285). Durch Addition von 2H können sie in Glycole, durch Oxydation in Oxysäuren von gleich grossem Kohlenstoffgehalt übergeführt werden.

1) **Glycolylaldehyd** [*Aethanolal*] $CH_2(OH)CHO$ kann als erster Aldehyd des Glycols betrachtet werden, während das Glyoxal (S. 314) den zweiten oder Dialdehyd darstellt. Es entsteht aus Bromacetaldehyd beim Behandeln mit kaltem Barytwasser, oder aus Chloracetal durch Erhitzen mit sehr verdünnten Säuren und ist nur in wässriger Lösung bekannt. Durch Bromwasser wird er zu *Glycolsäure* (S. 329) oxydirt, durch verdünnte Natronlauge zu Tetrose (s. d.) condensirt (B. **25**, 2552, 2984) s. Aldol. Mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert er das Osazon des Glyoxals (S. 322).

Abkömmlinge des Glycolaldehyds sind die früher abgehandelten Verbindungen:

CHO $\vert$ $CH_2Cl(Br,J)$	$CH(OC_2H_5)_2$ $\vert$ $CH_2Cl(Br)$	$CHCl_2$ $\vert$ CH_2OH	$CHCl_2$ $\vert$ CH_2Cl
Monochlor- (Brom-, Jod)-acetaldehyd (S. 196)	Monochloracetal (S. 199)	Dichloraethylalkohol (S. 127)	1,2-Trichloraethan (S. 104)

Glycolacetal $CH_2OH.CH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 167°, aus Bromacetal (B. **5**, 150).

Aethylglycolacetal $CH_2OC_2H_5.CH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 168°, aus 1,2-Dichloräther (S. 140) (B. **5**, 150).

2) **Aldol**, *β-Oxybuttersäurealdehyd* $CH_3CH(OH).CH_2CHO$, Sdep. 60—70° (12 mm), entsteht durch Condensation von Aethylaldehyd (S. 191) mittelst verdünnter kalter Salzsäure und anderen Condensationsmitteln wie CO_3K_2 (B. **14**, 2069; **25**, R. 732).

Das Aldol ist frisch dargestellt eine farblose, geruchlose

Flüssigkeit, vom sp. Gew. 1,120 bei 0°, die sich mit Wasser mischt und sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in *Crotonaldehyd* und Wasser zersetzt. Als Aldehyd reducirt das Aldol Silber aus ammoniakalischer Silbernitratlösung. Mit Silberoxyd und Wasser erwärmt bildet es β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$.

Bei längerem Aufbewahren polymerisirt sich das Aldol und scheidet Krystalle von Paraldol $(C_4H_8O_2)n$ aus, welche bei 80—90° schmelzen. Bleibt bei der Aldolbereitung das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure stehen, so condensirt sich das Aldol unter Wasseraustritt zu sog. Dialdin $C_8H_{14}O_3$, einem krystallinischen Körper, der bei 139° schmilzt und ammoniakalische Silberlösung reducirt.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydalkohole.

Aldehydammoniake. Mit Ammoniakgas vereinigt sich Aldol in ätherischer Lösung zu Aldolammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$, einem dicken, in Wasser löslichen Syrup. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen die Basen $C_8H_{15}NO_2$, $C_8H_{13}NO$ *Oxytetraldin* (S. 205) und *Collidin* $C_5H_2N(CH_3)_3$. Mit Anilin bildet Aldol *Methylchinolin*.

Amidoaldehyde: 1. **Amidoacetaldehyd** [*Aethanalamin*] [2-*Aminoaethanal*] $NH_2.CH_2CHO$, wird in Form seines zerfliesslichen Chlorhydrates aus **Amidoacetal** $NH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$, Sdep. 163°, durch kalte concentrirte Salzsäure erhalten. Amidoacetal entsteht durch Behandlung von Chloracetal mit Ammoniak (B. **25**, 2355; **26**, 92). Durch Oxydation mit Sublimat geht der Amidoacetaldehyd in *Pyrazin* $N\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}N$ (B. **26**, 1830, 2207) über. **Hydrazidoacetaldehyd** (B. **27**, 178).

Betaïnaldehyd $(CH_3)_3\overset{|}{N}.CH_2CH\overset{|}{O}OH$ (?) (B. **27**, 165) ist verschieden von **Muscarin**, einer im Fliegenschwamm *Agaricus Muscarius* vorkommenden Base.

Isomuscarin $HO.CH_2CH(OH)N(CH_3)_3OH$ (?) entsteht aus dem Additionsproduct von ClOH an Neurin (S. 303) mit Silberoxyd (A. **267**, 253, 291).

δ-Amidovaleraldehyd $NH_2.CH_2CH_2CH_2CH_2CHO$, Schmp. 39°, entsteht aus *Piperidin* durch H_2O_2 und condensirt sich beim Erhitzen zu *Tetrahydropyridin* (B. **25**, 2781):

$$\underset{\text{Piperidin}}{CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2CH_2 \diagup\end{matrix}NH} \xrightarrow{H_2O_2} \underset{\delta\text{-Amidovaleraldehyd}}{CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2CHO \\ \diagdown CH_2CH_2NH_2\end{matrix}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Tetrahydropyridin.}}{CH_2\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown CH_2{-}CH_2 \diagup\end{matrix}NH}$$

3. Ketonalkohole oder Ketole.

Man unterscheidet die Ketonalkohole oder Ketole je nach der relativen Stellung der Alkohol- und Ketongruppe als α- oder 1,2-, β- oder 1,3-, γ- oder 1.4-Ketole u. s. w. Von der Stellung dieser beiden Gruppen zu einander wird der chemische Charakter mehr beeinflusst als von der Art der Alkoholgruppe (ob primäre, secundäre, tertiäre). Die Ketonalkohole zeigen zugleich die Eigenschaften von Alkoholen und Ketonen.

A. Gesättigte Ketole.

α- oder 1,2-**Ketole** liefern mit Phenylhydrazin Osazone von 1,2-Aldehydketonen oder 1,2-Diketonen (s. Glykosen).

Acetylcarbinol, *Brenztraubenalkohol*, *Methylketol*, *Acetol* [*Propanolon*] $CH_3.CO.CH_2OH$, Sdep. 145—150°, farbloses Oel von schwachem, eigenthümlichem Geruch, entsteht aus Chloraceton durch Behandlung mit Wasser und frisch gefälltem CO_3Ba (B. **24**, R. 726), sowie beim Schmelzen von Rohr- und Traubenzucker mit Kalihydrat (B. **16**, 837). Die Lösung des Acetols und seine Aether: **Acetolaethyläther**, Sdep. 128° (A. **269**, 14), **Acetolacetylester**, Sdep. 172°, **Acetolbenzoylester**, Schmp. 24°, reduciren alkalische Kupferoxydlösungen (B. **13**, 2344). **Aethylketol** $C_2H_5.CO.CH_2OH$(?), Sdep. 155—156°, entsteht aus *Tetrinsäure* (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (B. **26**, 2220).

Durch Reduction der *α*- oder 1,2-Diketone: *Diacetyl* und *Acetylpropionyl* (S. 316) mit Zink und Schwefelsäure wurden die dem *Benzoïn* der Benzolklasse entsprechenden beiden Ketonalkohole erhalten (B. **22**, 2214; **23**, 2425):

Acetylmethylcarbinol, **Dimethylketol** [2,3-*Butanolon*] $CH_3COCH(OH)CH_3$, Sdep. 142°. **Acetylaethylcarbinol** $CH_3CO.CH(OH)CH_2CH_3$, Sdep. 77° (35 mm). *Homologe Acetole* $R.CO.CH_2OH$ sind in Form ihrer Aether aus den Halogenderivaten alkylirter Acetessigester erhalten worden (B. **21**, 2648).

Im Anschluss an die gesättigten Glycole wurden das *Dibutyryl* und das *Diisovaleryl* beschrieben (S. 293), Verbindungen, die beim Verseifen statt der ungesättigten Glycole die diesen isomeren *α*- oder 1,2-Ketonalkohole liefern:

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CH_2.C{-}OCO.C_3H_7 \\ CH_3CH_2CH_2.\ddot{C}{-}OCO.C_3H_7 \end{matrix} \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} C_3H_7C{-}OH \\ C_3H_7\ddot{C}{-}OH \end{matrix} \text{ lagert sich um in } \begin{matrix} C_3H_7CO \\ C_3H_7\dot{C}HOH \end{matrix}$$

Butyroïn $C_3H_7.CO.CH(OH)C_3H_7$, Sdep. 180—190° unter geringer Zersetzung. **Valeroïn** $C_4H_9CO.CH(OH)C_4H_9$, Sdep. 155—156° (12 mm) (B. **24**, 1271). Diese Ketole liefern mit concentrirter Kalilauge und Luft behandelt **Dipropyl- und Diisobutylglycolsäure** $(C_4H_9)_2C(OH)CO_2H$ (vgl. Benzoïn).

β- oder 1,3-**Ketole.** Durch Aldolcondensation sind aus Acetaldehyd und Chloral mit Aceton die beiden Ketole: **Hydracetylaceton** $CH_3CH(OH)CH_2COCH_3$, Sdep. 176—177° und **Chloralaceton** $CCl_3CH(OH)CH_2COCH_3$, Schmp. 75—76°, bereitet worden (B. **25**, 3165; **26**, 354, 908). Ferner gehört hierher der **Diacetonalkohol** $(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$, Sdep. 164°, aus Diacetonamin (S. 215) mit salpetriger Säure. Durch Wasserabspaltung gehen die *β*- oder 1,3-Ketole in ungesättigte Ketone über (S. 217).

γ- oder 1,4-**Ketole** und *δ*- oder 1,5.**Ketole.** Vertreter dieser Ketolklassen entstehen aus Einwirkungsproducten von Aethylenbromid und Trimethylenbromid auf Natriumacetessigester: dem Bromaethyl- bezw. Brompropylessigester durch Kochen mit Salzsäure (B. **19**, 2844; **21**, 2647; **22**, 1196, R. 572):

$$\underset{\text{Bromaethylacetessigester}}{\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_3.CO.\dot{C}H.CH_2CH_2Br \end{matrix}} \xrightarrow{2H_2O} \underset{\text{Acetopropylalkohol.}}{\begin{matrix} CO_2 + C_2H_5OH \\ CH_3CO.CH_2CH_2CH_2OH + HBr \end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Brompropylacetessigester}}{\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_3.CO.\dot{C}H.CH_2CH_2CH_2Br \end{matrix}} \xrightarrow{2H_2O} \underset{\text{Acetobutylalkohol.}}{\begin{matrix} CO_2 + C_2H_5OH \\ CH_3CO.CH_2CH_2CH_2CH_2OH + HBr \end{matrix}}$$

1) β-**Acetopropylalkohol** $CH_3CO.CH_2CH_2CH_2OH$ siedet bei 208⁰ u. Zers.

2) γ-**Acetobutylalkohol** $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ zerfällt gegen 155⁰.

Beide Verbindungen spalten beim Erhitzen Wasser ab und gehen in die Oxyde ungesättigter Glycole über (S. 295). Beide Ketonalkohole reduciren ammoniakalische Kupferlösung nicht, gehen aber durch Oxydation mit Chromsäure in die entsprechenden Carbonsäuren: Laevulinsäure (S. 373) und γ-Acetobuttersäure (S. 376) über. Durch Reduction liefern sie die entsprechenden Glycole: γ-Pentylenglycol und δ-Hexylenglycol (S. 292).

Mit Bromwasserstoffsäure liefern sie: **Brompropylmethylketon** $CH_3CO CH_2CH_2CH_2Br$ und **Brombutylmethylketon** $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2Br$, Sdep. 216⁰. Mit Ammoniak liefern beide Bromide ringförmige Imide (B. **25**, 2190) ähnlich den γ-Diketonen (S. 318), eine Reaction, welche offene aliphatische Verbindungen mit den Pyrrol- und Pyridinverbindungen verknüpft:

$$\begin{array}{l} CH_2COCH_3 \\ CH_2CH_2Br \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH{=}C{<}^{CH_3}_{NH} \\ CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

1-Methyl-dihydropyrrol,

$$CH_2{<}\begin{array}{l} CH_2COCH_3 \\ CH_2CH_2Br \end{array} \xrightarrow{NH_3} CH_2{<}\begin{array}{l} CH{=}C{<}^{CH_3}_{NH} \\ CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

Tetrahydropicolin.

B. **Ungesättigte Ketole, Oxymethylenketone.** Derartige Verbindungen entstehen aus Ketonen $R.CO.CH_3$ und $R.CO.CH_2R'$ und Ameisenester bei Gegenwart von Natriumaethylat, indem wahrscheinlich zunächst die Natriumverbindung der Diaethylorthoameisensäure (S. 230) entsteht, die sich mit dem Keton unter Alkoholabspaltung umsetzt:

$$HC{<}^{OC_2H_5}_{O} \xrightarrow{C_2H_5ONa} HC{-}\begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ ONa \end{array} \xrightarrow{(CH_3)_2CO} CH_3.CO.CH{=}CHONa$$

Anfangs hat man diese Verbindungen für β-Ketoaldehyde gehalten, allein der ausgesprochen säureartige Charakter derselben hat dazu geführt, sie als Oxymethylenketone, Acylvinylalkohole aufzufassen (Claisen, B. **20**, 2191; **21**, R. 915; **22**, 533, 3273; **25**, 1781). Sie lösen sich in Alkalicarbonatlösungen zu beständigen Salzen und geben mit Kupferacetat grüne Fällungen (B. **22**, 1018). Durch Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid werden sie in freiem Zustand ebenso leicht wie die Phenole in neutral reagirende alkaliunlösliche Acetate und Benzoate übergeführt. Mit Jodaethyl liefern die Alkaliverbindungen Oxaethyläther, die durch alkoholische Alkalien verseift werden, wie die Aether organischer Carbonsäuren. Diese Verbindungen $-CO{-}CH{=}CHOH$ sind die ersten, welche die Erlenmeyer'sche Regel (S. 44) durchbrechen, dass der in offenen Ketten enthaltene Complex $>C{=}CHOH$ sich allemal in die Aldehydform $>CH{-}CHO$ umlagern müsse. Im Gegentheil zeigt sich, dass, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen $R{-}CH_2{-}CHO$ ein Wasserstoffatom der Methyl- bezw. Methylengruppe durch ein Säureradical ersetzt ist, dadurch eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalkoholform bedingt wird (B. **25**, 1781).

Im Anschluss an diese Auseinandersetzung sei darauf hingewiesen, dass man die Alkyloxymethylengruppe, z. B. $C_2H_5O.CH{=}$ mit Orthoamei-

sensäureester und Essigsäureanhydrid in Verbindungen, welche die Atomanordnung $-CO-CH_2-CO-$ enthalten, einführen kann (B. **26**, 2729), z. B. in Acetylaceton, Acetessigester und Malonsäureester, die entstehenden Verbindungen sollen später an den geeigneten Stellen beschrieben werden.

Oxymethylketon (früher *Formylaceton, Acetessigsäurealdehyd* genannt) $CH_3CO.CH{=}CHOH$, siedet gegen 100° und condensirt sich leicht auch in Lösung zu [1,3,5]-**Triacetylbenzol** $C_6H_3[1,3,5](CO.CH_3)_3$ (s. d.). **Oxymethylendiaethylketon** $C_2H_5CO.C(CH_3){=}CHOH$, Schmp. 40°, Sdep. 164—166°.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketonalkohole.

1A. **Amidoketone** der Grenzreihe entstehen durch Reduction der Isonitrosoketone mit Zinnchlorür (B. **26**, 2197). **Amidoaceton** $CH_3COCH_2NH_2$, braunes dickflüssiges Oel. **Amidopropylmethylketon** $CH_3CO.CH(NH_2)C_2H_5$, krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Oxydation z. B. mit Sublimat entstehen aus diesen Verbindungen Pyrazinabkömmlinge aus **Amidoaceton**:

$$N\begin{matrix}\diagup C(CH_3){=}CH\diagdown \\ \diagdown CH{=}C(CH_3)\diagup\end{matrix}N$$, *Dimethylpyrazin*. Die Pyrazine, Ketine oder Aldine werden später bei den heterocyclischen Verbindungen nochmals erwähnt.

Ferner gehört das **Diacetonamin** $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO.CH_3$ hierher, das schon früher im Anschluss an das Aceton abgehandelt wurde.

1B) **Ungesättigte β-Amidketone** entstehen aus Acetylaceton (S. 317) durch Einwirkung von NH_3, primären und secundären Alkylaminen (B. **26**, R. 290). **Acetylacetonamin** $CH_3.CO.CH{=}C(NH_2)CH_3$, Schmp. 43°, Sdep. 209°. **Acetylacetonaethylamin** $CH_3CO.CH{=}C(NHC_2H_5)CH_3$, Sdep. 210—215°. **Acetylacetondiaethylamin** $CH_3CO.CH{=}CN(C_2H_5)_2.CH_3$, Sdep. 155° (24 mm).

2. **Isoxazole**, die Anhydride der Oxime von ungesättigten β-Oxyketonen und β-Oxyaldehyden, werden später bei den Oximen der Aldehydketone und Diketone S. 320 abgehandelt.

3. **Alkylennitrosate** und **Alkylennitrosite**, die durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd und Stickstoffdioxyd auf Alkylene entstehen, sind Nhaltige Abkömmlinge von α-Ketolen (A. **241**, 288; **245**, 241; **248**, 161; B. **20**, R. 638; **21**, R. 622), z. B.:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C \\ \ddot{} \\ CH_3CH\end{matrix} \xrightarrow{N_2O_4} \begin{matrix}(CH_3)_2C.ONO_2 \\ \dot{} \\ CH_3C{=}NOH\end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix}(CH_3)_2CONO \\ \dot{} \\ CH_3C{=}NOH\end{matrix}$$

β-Isoamylen (S. 89) Trimethylaethylen — Isoamylennitrosat Schmp. 97°. — Isoamylennitrosit

Durch Behandlung mit Aminen wird die NO_2 Gruppe durch eine NHR Gruppe ersetzt, es entstehen Nitrolamine und aus diesen Ketoamine:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C{-}ONO_2 \\ CH_3\dot{C}{=}NOH\end{matrix} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}NHC_6H_5 \\ CH_3\dot{C}{=}NOH\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}(CH_3)_2C{-}NHC_6H_5 \\ CH_3\dot{C}{=}O\end{matrix}$$

Amylennitrolanilin, Schmp. 131° — Amylenketonanilid.

Durch Behandlung mit Cyankalium wird die $-ONO_2$ Gruppe gegen die Cyangruppe ausgetauscht, aus dem Nitril entsteht eine Oximsäure. Letztere schmilzt bei 97° und zerfällt in CO_2 und Methyl-isopropylketoxim, wodurch die Constitution dieser Verbindungen aufgeklärt ist:

$$\begin{array}{ccccccc} (CH_3)_2C.ONO_2 & & (CH_3)_2C.CN & & (CH_3)_2C.CO_2H & & (CH_3)_2.CH \\ CH_3\dot{C}{=}NOH & \longrightarrow & CH_3\dot{C}{=}NOH & \longrightarrow & CH_3\dot{C}{=}NOH & \longrightarrow & CH_3\dot{C}{=}NOH \end{array}$$

β-Isoamylen-nitrosat — Isoamyleniso-nitrosocyanid — Ketoxim-dimethyl-acetessigsäure — Methylisopropyl-ketoxim.

Die Nitrosat- und Nitrositreactionen sind für einige Terpene (s. d.) von Bedeutung.

---

4. Dialdehyde.

Der einzige genauer bekannte Dialdehyd der Fettklasse ist das 1856 von Debus entdeckte:

Glyoxal, *Oxalaldehyd, Diformyl* [*Aethandial*] CHO.CHO, der Dialdehyd des Aethylenglycols und der Oxalsäure, deren Halbaldehyd die Glyoxalsäure (S. 358) ist, während Glycolylaldehyd (S. 309) den ersten oder Halbaldehyd des Aethylenglycols und den Aldehyd der Glycolsäure darstellt:

$$\begin{array}{ccc} CH_2.OH & CH_2.OH & CHO \\ \dot{C}H_2.OH & \dot{C}HO & \dot{C}HO \\ \text{Glycol} & \text{Glycolylaldehyd} & \text{Glyoxal.} \end{array}$$

Es entsteht durch gemässigte Oxydation von Aethylenglycol, Aethylalkohol (B. **14**, 2685; **17**, R. 168) oder Aethylaldehyd mittelst Salpetersäure neben Glycolsäure und Glyoxylsäure. Auch aus Dioxyweinsäure (s. d.) kann man Glyoxal durch Umsetzung ihres Natriumsalzes mit Natriumdisulfit bereiten (B. **24**, 3235):

Das Glyoxal wird beim Eindampfen der Lösungen als eine amorphe, nicht flüchtige Masse erhalten, die an der Luft zerfliesst und auch in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In dieser Form stellt es wahrscheinlich ein Hydrat dar, da *Methylglyoxal* (S. 315) und *Dimethylglyoxal* (S. 316) leicht flüchtig sind (B. **21**, 809).

Verhalten: Durch Alkalien wird Glyoxal schon in der Kälte in Glycolsäure übergeführt, wobei die eine CHO Gruppe reducirt, die andere aber oxydirt wird (vgl. Benzil und Benzilsäure):

$$\begin{array}{c} CHO \\ \dot{C}HO \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_2OH \\ \dot{C}O.OH \end{array}$$

Es reducirt ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung und vereinigt sich als Dialdehyd direct mit 2 Mol. primärem Natriumsulfit zu der krystallinischen Verbindung $C_2H_2O_2(SO_3HNa)_2 + H_2O$.

Bei der Einwirkung von conc. Ammoniak auf Glyoxal entstehen zwei Basen: Glycosin $C_6H_6N_4$ von unbekannter Constitution, und in grösserer Menge Glyoxalin $\begin{array}{c} CH{-}NH \\ \ddot{C}H{-}N \end{array}\!\!>\!CH$ (A. **277**, 336), die Stammsubstanz der *Glyoxaline* (*Oxaline*) oder *Imidazole* (*β-Diazole*) (s. diese u. S. 316). Verhalten zu *o*-Phenylendiamin, vgl. α-Diketone S. 316.

Kernsynthetische Reactionen. Wie Formaldehyd mit Blausäure das Nitril der Glycolsäure, Acetaldehyd das Nitril der

Milchsäure liefern, so vereinigt sich Glyoxal mit Blausäure zu dem Nitril der Traubensäure. Ueber die Condensation von Glyoxal mit Malonsäureester und Acetessigester s. B. **21**, R. 636.

Aldehyde anderer gesättigter zweibasischer Säuren sind nicht bekannt. Für den Dialdehyd der Bernsteinsäure hielt man früher das γ-Butyrolacton (S. 338, 340).

Dibrommaleïnsäurealdehyd OCH.CBr:CBr.CHO, Schmp. 69°, ist aus $\beta\gamma$-Dibrombrenzweinsäure mit Bromwasser erhalten worden (B. **232**, 89).

Oxime, Hydrazone und Osazone von Dialdehyden sind gemeinschaftlich mit den entsprechenden Abkömmlingen der Aldehydketone und Diketone abgehandelt S. 319.

---

5. Ketonaldehyde oder Aldehydketone.

Brenztraubensäurealdehyd, *Acetylformyl, Methylglyoxal* [*Propanalon*] $CH_3.CO.CHO$, ist ein gelbes flüchtiges Oel, das aus seinem Monoxim dem Isonitrosoaceton (S. 320) mit verdünnten Säuren abgeschieden wird.

In den Verbindungen, die man früher für β-Ketonaldehyde hielt und auch als Formylketone bezeichnet, z. B. Formylaceton $CH_3CO.CH_2.CHO$, hat man ungesättigte Ketole erkannt, sie sind daher im Anschluss an die gesättigten Ketole S. 312 abgehandelt worden.

---

6. Diketone.

Die Diketone werden nach der gegenseitigen Stellung der CO Gruppen als α- oder 1,2-Diketone, β- oder 1,3-Diketone, γ- oder 1,4-Diketone unterschieden.

Man hat sie als Diketosubstitutionsproducte der Paraffine aufgefasst und demgemäss die Namen gebildet. Die „Genfer Namen" enthalten zwischen dem Namen des Paraffins und der Endung „on" die Silbe „di". Also [*Butandion*] für $CH_3CO.COCH_3$. Die α-Diketone bezeichnet man meist als Verbindungen zweier Säureradicale, z. B. *Diacetyl* für $CH_3COCOCH_3$; die β-Diketone als säureradicalirte Monoketone, z. B. *Acetylaceton* $CH_3CO.CH_2COCH_3$.

Die Diketone reagiren ähnlich wie die Monoketone mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Zur Gewinnung der α-Diketone bilden ihre auf anderem Weg darstellbaren Oxime das Hauptausgangsmaterial. Die stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Diketone, Aldehydketone und Dialdehyde werden ihrer Bedeutung entsprechend für sich im Anschluss an die Diketone abgehandelt.

1) α-**Diketone** oder 1,2-**Diketone.**

Man gewinnt die α-Diketone aus ihren Monoximen den Isonitrosoketonen nach v. Pechmann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **20**, 3213; **21**, 1411; **22**, 527, 532; **24**, 3954), s. o. *Brenztraubensäurealdehyd*.

Die α-Diketone sind im Gegensatz zu den farblosen aliphatischen Monoketonen gelb gefärbte, flüchtige Flüssigkeiten von stechendem chinonartigem Geruch.

1) Die α-Diketone unterscheiden sich von den β- und γ-Ketonen durch ihre Fähigkeit, sich mit Orthophenylendiaminen, gleich dem Glyoxal (S. 314), zu *Chinoxalinen* zu condensiren (s. d.):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO.R\\ \vdots\\ CO.R\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}\diagup N:CR\\ \diagdown N:\dot{C}R\end{matrix} + 2H_2O.$$

In gleicher Weise reagiren mit o-Phenylendiaminen alle Körper mit der Gruppe –CO.CO–, wie Glyoxal, Brenztraubensäure, Glyoxylsäure, Alloxan, Dioxyweinsäure u. a. m. 2) Mit Ammoniak und Aldehyden bilden die α-Diketone, gleich dem Glyoxal, *Glyoxaline* (s. d.):

$$\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3\dot{C}O\end{matrix} + 2NH_3 + CH_3CHO = \begin{matrix}CH_3C\text{–}NH\diagdown\\ CH_3C\text{——}N\diagup\end{matrix}C.CH_3 + 3H_2O.$$

3) Kernsynthetische Reactionen: Eine bemerkenswerthe Condensation erleiden ferner die α-Diketone, welche neben der CO Gruppe eine CH_2 Gruppe enthalten, bei der Einwirkung von Alkalien, wobei zunächst sog. *Chinogene* und dann *Chinone* gebildet werden (B. **21**, 1418; **22**, 2115):

$CH_3.CO.CO.CH_3$ $CH_3CO.CO.CH_3$	geben	$CH_3.C.CO.CH_3$ $\ddot{C}H.CO.CO.CH_3$	und	$CH_3.C.CO.CH$ $H\ddot{C}.CO.\ddot{C}\ CH_3$
2 Mol. Diacetyl		Dimethylchinogen		p-Xylochinon.

4) Mit Blausäure vereinigt sich das Diacetyl zu dem Nitril der *Dimethyltraubensäure* (s. Glyoxal) (B. **22**, R. 137).

Diacetyl, *Diketobutan, Dimethyldiketon* [*Butandion*] $CH_3COCO CH_3$, Sdep. 87—89°, bildet eine gelbe Flüssigkeit von chinonartigem Geruch. Es ist aus Isonitrosoaethylmethylketon und aus Oxaldiessigsäure oder Ketipinsäure $CO_2H.CH_2.CO.CO.CH_2.CO_2H$ durch Abspaltung von $2CO_2$ beim Erhitzen (B **20**, 3183), sowie durch Oxydation von Tetrinsäure (s. d.) mit MnO_4K erhalten worden (B. **26**, 2220). **Tetrachlordiacetyl** $CHCl_2CO.CO.CHCl_2$, Schmp. 84°, aus Chloranilsäure durch Kaliumchlorat neben Tetrachloraceton (S. 213) (B. **22**, R. 809; **23**, R. 20). **Dibromacetyl** $(CH_2Br.CO)_2$ und **Tetrabromdiacetyl** $(CHBr_2.CO)_2$, entstehen durch Einwirkung von Brom auf Diacetyl (B. **23**, 35).

Acetylpropionyl, *Methylaethytdiketon*, [2,3-*Pentadion*] $C_2H_5COCO CH_3$, Sdep. 108°, aus Isonitrosoaethylaceton, condensirt sich zu Durochinon. **Acetylbutyryl** [2,3-*Hexandion*] $C_3H_7COCOCH_3$, Sdep. 128°. **Acetylisobutyryl** $(CH_3)_2CHCO.COCH_3$, Sdep. 115—116°. **Acetylisovaleryl** $(CH_3)_2CHCH_2COCO CH_3$, Sdep. 138°. **Acetylisocaproyl** $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COCOCH_3$, Sdep. 163° (B. **22**, 2117; **24**, 3956).

2) β-**Diketone** oder 1,3-**Diketone** entstehen nach zwei kernsynthetischen Reactionen 1) ähnlich wie die Oxymethylenketone durch Einwirkung von Essigsäureestern auf Ketone bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumaethylat in Aether oder metallischem Natrium (Claisen, B. **22**, 1009; **23**, R. 40). Der Condensation geht wahrscheinlich die Bildung einer Natriumverbindung der Orthoessigsäure (S. 252) voraus, vgl. Oxymethylenketone (S. 312) und Acetessigester (S. 367):

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown O\end{matrix} + C_2H_5ONa = CH_3C\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \text{–}O.C_2H_5\\ \diagdown O.Na\end{matrix}$$

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \text{–}OC_2H_5\\ \diagdown ONa\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\!\!>\!CHCOCH_3 = CH_3C(ONa){=}CH.CO.CH_3 + 2C_2H_5OH.$$

2) Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Acetylchlorid und Zersetzung der Aluminiumverbindung, eine Reaction, die von Combes entdeckt und von Gustavson richtig gedeutet wurde (B. **21**, R. 252; **22**, 1009):

$$3CH_3COCl + AlCl_3 = \frac{CH_3CO}{CH_3CO}{>}CH.CCl_2OAlCl_2 + 2HCl.$$

$$\frac{CH_3CO}{CH_3CO}{>}CH.CCl_2OAlCl_2 \xrightarrow{H_2O} \frac{CH_3CO}{CH_3CO}{>}CHCO_2H \xrightarrow{-CO_2} \frac{CH_3CO}{CH_3CO}{>}CH_2.$$

Constitution. Wie die Oxymethylenketone (S. 312) oder Formylketone, besitzen die β-Diketone einen säureähnlichen Charakter. Während man die Formylketone als Oxymethylenverbindungen betrachtet, neigt man sich zwar für die Salze der β-Diketone, z. B. für $CH_3CO.CH{=}C(ONa).CH_3$ der Vinylalkoholformel zu, aber für die freien Ketone hält man an der Diketoformel (vgl. auch *Acetessigester* S. 367 und *Formylessigester* S. 356), fest (A. **277**, 162), wofür auch die Molecularrefraction spricht (B. **25**, 3074).

Verhalten. Besonders charakteristisch ist die Fällung der löslichen Alkalisalze der β-Diketone durch Kupferacetatlösung. Durch Eisenchlorid werden sie in alkoholischer Lösung intensiv roth gefärbt. Ueber ihr bemerkenswerthes Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin s. S. 320.

Acetylaceton $CH_3COCH_2COCH_3$, Sdep. 137°, Bildung siehe oben. Durch Electrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriumacetylaceton, oder durch Einwirkung von Jod auf dasselbe entsteht Tetraacetylaethan (B. **26**, R. 884). **Acetylacetonkupfer** $(C_5H_7O_2)_2Cu$. **Acetylacetonaluminium** $(C_5H_7O_2)_3Al$, Sdep. 314—315°, die Dampfdichte dieser Verbindung spricht für die Dreiwerthigkeit des Aluminiums. **Octobromacetylaceton** $CBr_3.COCBr_2 COCBr_3$, Schmp. 154—155°, aus Phloroglucin mit Brom (B. **23**, 1717).

Alkylirte Acetylacetone wurden aus Acetylaceton mit Natrium und Jodalkylen erhalten (Combes, B. **20**, R. 285; **21**, R. 11).

Acetyl-methylaethylketon, *Acetylpropionylmethan* $CH_3COCH_2COC_2H_5$, Sdep. 158°. **Acetylmethylpropylketon,** *Acetylbutyrylmethan,* Sdep. 175°. (B. **22**, 1015).

3) γ-**Diketone** oder 1,4-**Diketone.**

Die γ-Diketone entsprechen den Parachinonen der Benzolklasse (s. d.). Sie vermögen keine Salze zu bilden und lösen sich daher nicht in Alkalien. Mit Hydroxylamin bilden sie Mono- und Dioxime (S. 320), mit Phenylhydrazin Mono- und Dihydrazone (S. 321), die farblos sind. Sie sind durch die Fähigkeit ausgezeichnet, leicht in *Furfuran-, Thiophen-* und *Pyrrolderivate* überzugehen, wie am Beispiel des Acetonylacetons auseinandergesetzt wird.

Acetonylaceton, *Diacetylaethan* [2,5-*Hexandion*] $CH_3COCH_2CH_2 COCH_3$, Sdep. 194°, entsteht aus *Pyrotritarsäure* $C_7H_8O_3$ und aus *Acetonylacetessigester* (s. d) durch Erhitzen mit Wasser (B. **18**, 58); ferner aus *Isopyrotritarsäure* und aus *Diacetylbernsteinsäureester* (aus Natriumacetessigester durch Jod erhalten) durch Stehenlassen mit Natronlauge (B. **22**, 2100). Es bildet eine angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit.

Uebergang des Acetonylacetons in 1,4-Dimethylfurfuran-, -thiophen- und -pyrrol (**Paal**, B. **18**, 58, 367, 2251).

1) Durch Entziehung von 1 Mol. Wasser aus dem Acetonylaceton beim Destilliren mit Zinkchlorid, oder P_2O_5 entsteht Dimethylfurfuran (B. **20**, 1085):

$$\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2.CO.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH{=}C\diagup CH_3 \\ \qquad >O \\ \dot{C}H{=}C\diagdown CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Dimethylfurfuran.

In gleicher Weise reagiren auch andere γ-Diketoverbindungen (Knorr, B. **17**, 2756).

2) Beim Erhitzen mit Schwefelphosphor entsteht aus Acetonylaceton Dimethylthiophen:

$$\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2.CO.CH_3 \end{matrix} + SH_2 = \begin{matrix} CH{=}C\diagup CH_3 \\ \qquad >S \\ \dot{C}H{=}C\diagdown CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

Dimethylthiophen.

In analoger Weise entstehen aus allen γ-Diketonen oder (1,4)-Dicarbonylverbindungen, wie aus den γ-Ketonsäuren (S. 374) die entsprechenden Thiophenderivate (B. **19**, 551).

3) Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht aus Acetonylaceton Dimethylpyrrol:

$$\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2.CO.CH_3 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH{=}C\diagup CH_3 \\ \qquad >NH \\ \dot{C}H{=}C\diagdown CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

Dimethylpyrrol.

In analoger Weise reagiren alle Körper, welche 2 CO Gruppen in der (1,4)-Stellung enthalten (wie Diacetbernsteinsäureester und Lävulinsäureester) mit Ammoniak und Aminen. Die hierbei entstehenden *Pyrrol*derivate zeigen alle die Eigenschaft, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Fichtenspahn intensiv roth zu färben; es kann daher diese Reaction zum Nachweis aller (1,4)-Diketoverbindungen dienen (B. **19**, 46). In analoger Weise reagiren diese Verbindungen auch mit Amidophenolen und Amidosäuren (B. **19**, 558).

Bei allen diesen Umwandlungen des Acetonylacetons in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate kann man annehmen, dass ersteres zunächst aus der Diketonform in die Pseudoform des ungesättigten Diglycols übergehe s. S. 47:

$$\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2.CO.CH_3 \end{matrix} \text{ bildet } \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ CH{=}C\diagdown OH \\ \dot{C}H{=}C\diagup OH \\ \diagdown CH_3 \end{matrix},$$

aus welchen dann durch Ersatz der 2 OH Gruppen durch O, S oder NH die entsprechenden Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen entstehen (s. B. **19**, 551).

δ-Diketone (1,5). Bei dem Versuch aus dem *Diacetylglutarsäureester* $\frac{CH_3CO}{C_2H_5CO_2}>CH-CH_2-CH<\frac{COCH_3}{CO_2C_2H_5}$, dem Einwirkungsproduct von Methylenjodid auf Natriumacetessigester das Diacetylpropan darzustellen, entstand statt dessen ein Condensationsproduct das **3-Methyl-Δ2-ketohexamethylen** $CH_2<\frac{CH_2-CO}{CH_2-C}>CH$ ... CH_3, Sdep. 200—201 (B. **26**, 876).

ζ-Diketon (1,7). Ein ζ- oder 1,7-Diketon ist in dem **Diacetylpentan** $CH_3CO(CH_2)_5CO.CH_3$ bekannt geworden, dasselbe geht durch Reduction in **Dimethyldihydroxyheptamethylen** $CH_3C(OH)(CH_2)_5C(OH).CH_3$ über (B. **23**, R. 249; **24**, R. 634; **26**, R. 316).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Dialdehyde, Aldehydketone und Diketone.

1) Ueber die Einwirkung von NH_3 auf Glyoxal vgl. S. 314; auf Acetonylaceton S. 318.

2) **Oxime.** A. **Monoxime.** a) Aldoxime der α-Aldehydketone und Monoxime der α-Diketone: Isonitrosoketone oder Oximidoketone. Diese Verbindungen entstehen: 1a) durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Ketone (B. **20**, 639).

1b) Durch Einwirkung von Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumaethylat oder Salzsäure auf Ketone, wobei bald Natriumaethylat, bald Salzsäure eine bessere Ausbeute giebt (B. **20**, 2194; **22**, 526):

$$CH_3CO.CH_3 + NO.O.C_5H_{11} = CH_3.CO.CH(N.OH) + C_5H_{11}.OH.$$

Durch überschüssiges Amylnitrit wird die gebildete Oximidoverbindung zerlegt, indem die Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird, unter Bildung von α-Diketoverbindungen (B. **22**, 527).

2) In ähnlicher Weise wie das Aceton aus dem Acetessigester (S. 366), entsteht aus der Oximidoverbindung des letzteren Isonitroso- oder Oximidoaceton (B. **15**, 1326). Die freie Acetessigsäure wird direct durch salpetrige Säure in Oximidoaceton und CO_2 zerlegt:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2H + NO.OH = CH_3.COCH(N\cdot OH) + CO_2 + H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen aus den monoalkylirten Acetessigsäuren und ihren Estern durch Abspaltung von CO_2 (B. **20**, 531) direct die Oximidoverbindungen der höheren Acetone:

$$CH_3.CO.CH<^{R}_{CO_2H} + NO.OH = CH_3.CO.C<^{R}_{N.OH} + CO_2 + H_2O,$$

während die dialkylirten Acetessigsäuren nicht reagiren (B. **15**, 3067).

Eigenschaften. Die Isonitroso- oder Oximidoketone sind farblose krystallinische Körper, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser meist schwerer löslich. Sie lösen sich in Alkalien, indem der Wasserstoff der OH Gruppe durch Metall ersetzt wird, zu intensiv gelb gefärbten Salzen, und geben mit Phenol und Schwefelsäure eine gelbe, nicht aber die intensiv blaue Färbung der Nitrosoreaction (B. **15**, 1529).

Verhalten. 1) Aehnlich wie in den Ketonoximen kann auch in den Isonitrosoketonen die Oximidogruppe abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt werden, wobei die Diketoverbindungen -CO.CO- gebildet werden. Diese Umwandlung erfolgt durch Einwirkung von Natriumbisulfit und Kochen der so gebildeten Imidosulfosäuren mit verdünnten Säuren (B. **20**,

3162). Die Reaction wird auch durch directes Kochen der Isonitrosoketone mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt (B. **20**, 3213). Leichter erfolgt die Spaltung zuweilen durch salpetrige Säure (B. **22**, 532).

2) Durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, werden die Aldoximidoketone, ähnlich den Aldoximen, S. 203 in Acidylcyanide oder α-Ketoncarbonsäurenitrile (S. 364) übergeführt (B. **20**, 2196).

3) Durch Reduction der Isonitrosoketone mit Zinnchlorür entstehen Amidoketone (S. 313).

4) Durch Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin gehen die Isonitrosoketone in die sog. *Osazone* über, wie $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ Acetonosazon (B. **22**, 528).

5) Durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin, oder des HCl-Salzes (B. **16**, 182) auf Isonitrosoaceton entstehen durch Ersatz des Ketonsauerstoffs die sog. *Ketoximsäuren* oder *Dioxime* der α-Aldehydketone und α-Diketone.

6) Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Benzylchlorid auf Nitrosoaceton entsteht der Benzyläther, welcher isomer ist mit dem aus Benzylacetessigsäure erhaltenen Benzylisonitrosoaceton:

$$CH_3.CO.CH{:}N.O.C_7H_7 \qquad \text{und} \qquad CH_3.CO.C{\lessgtr}^{C_7H_7}_{N.OH}$$

Isonitrosoaceton-benzylaether Benzyl-isonitrosoaceton.

Es wird hierdurch erwiesen, dass in den Isonitrosoverbindungen die Oximidgruppe N.OH enthalten ist (B. **15**, 3073). Ueber die Salzbildung der Isonitrosoketone s. B. **16**, 835.

Isonitrosoaceton, *Aldoxim des Brenztraubensäurealdehydes* $CH_3.CO.CH(N.OH)$, Schmp. 65°, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen oder Prismen und zersetzt sich beim Erhitzen; in Wasser ist es leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Durch Abspalten der Isonitrosogruppe entsteht aus ihm *Brenztraubensäurealdehyd* $CH_3.CO.CHO$ (S. 315).

Monoxime der α-Diketone. **Isonitrosomethylaceton** $CH_3CO.C{=}NOH.CH_3$, Schmp. 74°, Sdep. 185—188°. **Isonitrosomethylpropylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.CH_2CH_3$, Schmp. 52—53°, Sdep. 183—187°. **Isonitrosodiaethylketon** $C_2H_5.CO.C{=}NOH.CH_3$, Schmp. 59—62°. **Isonitrosomethylbutylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.C_3H_7$, Schmp. 49,5°. **Isonitrosomethylisobutylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.CH(CH_3)_2$, Schmp. 75°. **Isonitrosomethylisoamylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.CH_2CH(CH_3)_2$, Schmp. 42°. **Isonitrosomethylisocaprylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.CH_2CH_2CH(CH_3)_2$, Schmp. 38°.

B. Oximanhydride der β-Diketone oder Isoxazole.

Monoxime der β-Formylketone und der β-Diketone sind nicht bekannt. Bei dem Versuch, sie darzustellen, findet unter Abspaltung von Wasser eine intramoleculare Anhydridbildung statt. Die entstehenden Oximanhydride sind isomer mit den ebenfalls fünfgliedrigen Oxazolen (s. d.), sie werden daher **Isoxazole** genannt (B. **21**, 2178; **24**, 390; **25**, 1787).

α-Methylisoxazol $CH_3\text{-}\alpha\text{-}C_3H_2NO$, Sdep. 122°, und **γ-Methylisoxazol** $CH_3\text{-}\gamma\text{-}C_3H_2NO$, Sdep. 118°, entstehen aus Oxymethylen- oder Formylaceton, es sind wasserhelle Flüssigkeiten von intensivem Pyridingeruch. Das α-Methylisoxazol lagert sich leicht in *Cyanaceton* (S. 369) um:

$$\begin{array}{l} CH{=}CHOH \\ | \\ CH_3CO \quad NH_2 \\ \quad\;\; HO\diagup \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH \overset{\beta}{-} CH \\ \| \qquad \gamma\| \\ CH_3C\alpha \quad N \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH{-}CO.CH_3 \\ \| \\ CHOH \quad NH_2 \\ \quad\;\; HO\diagup \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CH \overset{\beta}{-} C.CH_3 \\ \| \qquad \gamma\| \\ CH\alpha \quad N \\ \quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

$\alpha\gamma$-**Dimethylisoxazol** $(CH_3)_2$-$\alpha\gamma$-C_3HNO, Sdep. 141—142°, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und entsteht aus Acetylaceton und Hydroxylaminchlorhydrat.

2) **Dioxime.**

a) **Glyoxime** oder α-**Dioxime.** Aus dem Glyoxal, dessen Monoxim nicht bekannt ist, dem Brenztraubensäurealdehyd und den α-Diketonen entstehen durch Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat die α-Dioxime oder Glyoxime, zu deren Darstellung man auch von α-Isonitrosoketonen oder α-Dichlorketonen ausgehen kann.

Glyoxim CH(=NOH).CH(=NOH), Schmp. 178° (B. **17**, 2001; **25**, 705), entsteht auch aus Trichlormilchsäure (S. 335). **Methylglyoxim, Acetoximsäure** $CH_3C(NOH).CH(NOH)$, Schmp. 153°. **Dimethylglyoxim,** *Diacetyldioxim* $CH_3C(NOH).C(NOH)CH_3$, Schmp. 234°. **Methylaethylglyoxim** $CH_3C(NOH).C(NOH).C_2H_5$, schmilzt bei 170° unter Zers. **Methylpropylglyoxim,** 168°. **Methylisobutylglyoxim,** Schmp. 170—172°.

b) **Glyoximhyperoxyde** (B. **23**, 3496) entstehen aus den Glyoximen beim Behandeln mit NO_2 in Aether: **Dimethylglyoximhyperoxyd** $\begin{array}{l} CH_3C{=}N{-}O \\ CH_3\dot{C}{=}N{-}\dot{O} \end{array}$, Sdep. 222—223°. **Methylaethylglyoximhyperoxyd,** Sdep. 115—116° (16,5 mm).

c) Anhydride einfacher Dioxime, z. B. $\begin{array}{l} CH{=}N\diagdown \\ \dot{C}H{=}N\diagup \end{array}O$ sind nicht bekannt, wohl aber hat man derartige Anhydride verwickelter zusammengesetzter Dioxime erhalten und den einfachen Ring als Furazanring bezeichnet.

d) β-**Dioxime** sind nicht bekannt, siehe oben: Oximanhydride der β-Diketone oder Isoxazole.

e) γ-**Dioxime,** die sich systematisch von den in freiem Zustande nicht bekannten und vielleicht nicht existenzfähigen γ-Dialdehyden (s. γ-Butyrolacton S. 338), γ-Aldehydketonen und von den bekannten γ-Diketonen ableiten, entstehen: 1) Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrol (B. **22**, 1968) und Alkylpyrrole (B. **23**, 1788). 2) Aus γ-Diketonen mit Hydroxylamin. Beim Kochen mit Kalilauge zerfallen sie in die entsprechenden Säuren oder in γ-Diketone.

Succinaldehyddioxim $HO.N:CHCH_2CH_2CH:N.OH$, Schmp. 173°, liefert durch Reduction Tetramethylendiamin (S. 307). **Aethylsuccinaldioxim** $HO.N:CH CH(C_2H_5).CH_2CH:N(OH)$, Schmp. 134—135°. **Propionylpropionaldioxim** $CH_3CH_2C:N(OH).CH_2CH_2CH:N(OH)$, Schmp. 84—85°. **Methyllaevulinaldioxim** $CH_3.C:N(OH).CH_2CH(CH_3).CH:N(OH)$. **Acetonylacetondioxim** $CH_3.C:N(OH).CH_2CH_2C:N(OH).CH_3$, Schmp. 134—135°.

$\omega\omega$-**Diacetylpentandioxim** $CH_3C:N(OH)(CH_2)_5C:N(OH)CH_3$, Schmp. 172—173°.

3. Hydrazin- und Phenylhydrazinabkömmlinge.

Dimethylaziaethan $\begin{array}{l} CH_3C{=}N \\ CH_3\dot{C}{=}\dot{N} \end{array}$, schmilzt über 270°, und **Dimethylbishydrazimethylen** $\begin{array}{l} NH\diagdown \\ \dot{N}H\diagup \end{array}C(CH_3).C(CH_3)\begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown \dot{N}H \end{array}$, Schmp. 158°, entstehen aus Diacetyl und Hydrazin (J. pr. Ch. [2] **44**, 174).

Das Glyoxal (S. 314), Methylglyoxal (S. 315), die α-Diketone und die δ-Isonitrosoacetone liefern mit Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molecülen Wasser: Di-Phenylhydrazone sog. **Osazone**, die auch aus α-Oxyaldehyden, α-Oxyketonen, α-Amidoaldehyden und α-Amidoketonen entstehen. Für die Chemie der Aldopentosen, Aldo- und Ketohexosen sind die Osazone von besonderer Bedeutung geworden. Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Essigsäure gehen die Osazone in **Osotetrazone** über, die mit Salzsäure und Eisenchlorid in **Osotriazone** umgewandelt werden:

$$\begin{matrix} CH_3C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ CH_3C{=}N{-}NHC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix} CH_3C{=}N{-}NC_6H_5 \\ CH_3C{=}N{-}NC_6H_5 \end{matrix} \xrightarrow[HCl]{FeCl_3} \begin{matrix} CH_3C{=}N \\ CH_3C{=}N \end{matrix}{>}NC_6H_5$$

Diacetylosazon — Diacetylosotetrazon — Diacetylosotriazon.

Glyoxalosazon $C_6H_5NHN{:}CH.CH{:}N.NHC_6H_5$, Schmp. 177⁰. **Glyoxalosotetrazon** $\begin{matrix} CH{:}N.NC_6H_5 \\ CH{:}N.NC_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 145⁰ (B. **17**, 2001; **21**, 2752; **26**, 1045). **Methylglyoxalosazon** $C_6H_5NH.N{:}C(CH_3).CH{:}N.NHC_6H_5$, Schmp. 145⁰ (B. **26**, 2203). **Methylglyoxalosotetrazon** $\begin{matrix} CH{:}N.NC_6H_5 \\ CH_3C{=}N.NC_6H_5 \end{matrix}$, Schmp. 106—107⁰. **Methylglyoxalosotriazon** $\begin{matrix} CH{:}N \\ CH_3C{=}N \end{matrix}{>}NC_6H_5$, Sdep. 149—150 (60 mm) (B. **21**, 2755).

Diacetylhydrazon $CH_3.C({:}NNHC_6H_5)COCH_3$, Schmp. 133⁰, entsteht aus Diacetyl und Phenylhydrazinacetat, sowie aus Methylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid (B. **21**, 1413; A. **247**, 218). **Diacetylosazon** (Formel s. o.), schmilzt bei 236⁰ unter Zersetzung (B. **20**, 3184; A. **249**, 203). **Diacetylosotetrazon** (Formel s. o.), schmilzt bei 169⁰ unter Zersetzung. **Diacetylosotriazon** (Formel s. o.), Schmp. 35⁰, Sdep. 255⁰ (B. **21**, 2759). **α-Acetylpropionylhydrazon** $CH_3C({:}NNHC_6H_5).CO.C_2H_5$, Schmp. 96—98⁰ aus Acetylpropionyl. **β-Acetylpropionylhydrazon** $CH_3.CO.C({:}NNHC_6H_5)C_2H_5$, Schmp. 116 bis 117⁰, aus Aethylacetessigsäure. **Acetylpropionylosazon**, Schmp. 162⁰ (B. **21**, 1414, A. **247**, 221).

Die 1,3-Diketone und die 1,3-Oxymethylenketone (S. 312) bilden mit Hydrazin und Phenylhydrazin: **Pyrazole**, die man als Abkömmlinge von 1,3-Olefinketolen auffassen kann.

Acetylaceton liefert **γ-Phenyldimethylpyrazol** $\begin{matrix} N{-}{-}NC_6H_5 \\ \| \quad\quad | \\ CH_3C.CH{:}C.CH_3 \end{matrix}$, Sdep. 270⁰.

Oxymethylenaceton liefert mit Hydrazin: **Methylpyrazol** $\begin{matrix} N{-}{-}NH \\ \| \quad\quad | \\ CH_3C.CH.CH \end{matrix}$, Sdep. 200⁰ (B. **27**, 954); mit Phenylhydrazin: **γ-Phenylmethylpyrazol** $\begin{matrix} N{-}{-}NC_6H_5 \\ \| \quad\quad | \\ CH_3.C.CH.CH \end{matrix}$, Schmp. 37⁰, Sdep. 254⁰ (A. **278**, 274).

Acetonylaceton, ein 1,4-Diketon liefert mit Phenylhydrazin: **Acetonylacetonosazon**, Schmp. 120⁰, und **Phenylamidodimethylpyrrol** $\begin{matrix} CH{:}C{-}CH_3 \\ | \quad\quad \\ CH{:}C{-}CH_3 \end{matrix}{>}NNHC_6H_5$, Schmp. 90⁰, Sdep. 270⁰ (B. **18**, 60; **22**, 170).

---

7. Alkoholsäuren oder Oxysäuren $C_nH_{2n}{<}\begin{matrix} CO_2H \\ OH \end{matrix}$.

Die Alkoholsäuren sind, wie das der Name ausdrückt, Verbindungen von gemischter Function. Da sie eine Carboxylgruppe enthalten, sind sie Monocarbonsäuren mit allen einer

solchen zukommenden Eigenschaften. Die mit dem Kohlenwasserstoffrest verbundene OH Gruppe verleiht ihnen dazu noch alle Eigenschaften **einwerthiger Alkohole**. Wie in der Einleitung zu den zweiwerthigen Verbindungen auseinandergesetzt wurde, müssen die Alkoholsäuren in primäre, secundäre und tertiäre Alkoholsäuren eingetheilt werden, je nachdem sie ausser der Carboxylgruppe das für die primären Alkohole charakteristische Radical $-CH_2OH$, oder das für die secundären Alkohole charakteristische Radical $=CHOH$, oder die tertiäre Alkoholgruppe $\equiv C.OH$ enthalten. Diese Verschiedenheit findet ihren Ausdruck in dem Verhalten der Alkoholsäuren bei der Oxydation. Dagegen hängt die Wirkungsweise der in einer Alkoholsäure enthaltenen alkoholischen Hydroxylgruppe auf die in demselben Molecül enthaltene Carboxylgruppe wesentlich von der relativen Stellung dieser beiden Gruppen zu einander ab. Gerade diese verschiedene gegenseitige Stellung der beiden reactionsfähigen Gruppen bedingt Klassenunterschiede neuer Art, die deshalb in den Vordergrund der Betrachtung gestellt werden sollen, weil uns die Unterschiede, die primäre, secundäre und tertiäre Alkohole bei der Oxydation zeigen, von früher bekannt sind (S. 113).

Man bezeichnet die Alkoholsäuren meist als Oxyfettsäuren oder Hydroxyfettsäuren, um damit auszudrücken, dass sie sich durch Ersatz von einem Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe von den Fettsäuren ableiten lassen.

Die „Genfer Namen“ werden durch Einschiebung der einen Alkohol kennzeichnenden Silbe „ol“ zwischen den Namen des Kohlenwasserstoffs und das Wort Säure gebildet: $CH_2OH.COOH$, **Oxyessigsäure** oder [*Aethanolsäure*].

Von den Alkoholsäuren sind die **Glycolsäure** und die **gewöhnliche oder Gährungsmilchsäure** die bekanntesten und wichtigsten Vertreter.

Allgemeine Bildungsweisen.

1) Durch gemässigte Oxydation a) der diprimären, primärsecundären und primärtertiären Glycole mittelst verdünnter Salpetersäure oder Platinschwamm und Luft:

$$\underset{\text{Glycol}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}} + O_2 = \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + H_2O; \quad \underset{\alpha\text{-Propylenglycol}}{\begin{matrix} CH_3.CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}} + O_2 = \underset{\alpha\text{-Milchsäure.}}{\begin{matrix} CH_3.CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix}} + H_2O$$

b) Durch Oxydation von Oxyaldehyden.

2) Durch Reduction von *Aldehydsäuren*, *Ketonsäuren* (Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$) und *Dicarbonsäuren* (Oxalsäure $CO_2H.CO_2H$) (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure):

$$CH_3.CO.CO_2H + 2H = CH_3.CH(OH).CO_2H$$
$$COOH.COOH + 4H = COOH.CH_2OH + H_2O.$$

Besonders häufig ist diese Reaction zur Bereitung von β-, γ- und δ-Oxysäuren aus β-, γ-, δ-Ketoncarbonsäureestern angewendet worden.

Aus Fettsäuren. 3) Durch Oxydation solcher Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung oder mit Salpetersäure, die eine tertiäre CH Gruppe, also ein sog. tertiäres Wasserstoffatom (R. Meyer, B. **11**, 1283, 1787; **12**, 2238; vgl. A. **208**, 60; **220**, 56; B. **14**, 1782; **15**, 2318) enthalten.

4) Aus ungesättigten Fettsäuren durch Erhitzen mit wässeriger Kali- oder Natronlauge auf 100° (S. 275).

5) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren durch Einwirkung von Silberoxyd, oder durch Kochen mit wässerigen Alkalien oder mit Wasser allein — ähnlich wie die Umwandlung von Alkylhaloïden in Alkohole (S. 114):

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + HCl.$$

Die α-Derivate bilden α-Oxysäuren, die β-Derivate werden zuweilen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Säuren übergeführt (S. 273), während die γ-Derivate γ-Oxysäuren bilden, die sehr leicht in Lactone übergehen. Durch Alkalicarbonate entstehen aus den γ-Halogensäuren direct Lactone (S. 337).

6) Analog der Umwandlung der Amine in Alkohole durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren:

$$\underset{\text{Amidoessigsäure}}{CH_2(NH_2).CO_2H} + NO_2H = \underset{\text{Oxyessigsäure,}}{CH_2(OH).CO_2H} + N_2 + H_2O$$

7) Aus den intermediär entstehenden Diazofettsäuren (S. 360, 365) können die Oxysäuren durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren erhalten werden.

8) Aus α-Ketonalkoholen: Butyroïn und Isovaleroïn (S. 311) durch Behandlung mit Alkalien und Luft.

Kernsynthetische Bildungsweisen. 9) Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Aldehyde und Ketone. Es entstehen hierbei zunächst Oxycyanide, die Nitrile der Oxysäuren (S. 344), deren Cyangruppe dann durch die Salzsäure in die Carboxylgruppe verwandelt wird:

$$\text{1. Phase:} \quad CH_3.CHO + CNH = CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown OH\end{matrix}$$

$$\text{2. Phase:} \quad CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2H_2O = \underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure.}}{CH_3.CH\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown OH\end{matrix}} + NH_3$$

Man behandelt entweder die Aldehyde oder Ketone zunächst mit freier Blausäure, oder man fügt zu der ätherischen Lösung des Ketons gepulvertes Cyankalium und allmählich conc. Salzsäure hinzu (B. **14**, 1965; **15**, 2318). Die Umwandlung der Cyanide in Säuren geschieht mittelst conc. Salzsäure, wobei in der Kälte zunächst Säureamide entstehen, welche weiter beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Säuren übergehen. Zuweilen findet die Umwandlung leichter beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure statt.

Aehnlich wie Acetaldehyd verhält sich auch Aethylenoxyd gegen CNH.

10) Aehnlich wie die Halogenalkyle mit Cyankalium Nitrile liefern, gehen die *Glycolchlorhydrine* (S. 296) durch Einwirkung von Cyankalium und Säuren in Oxysäuren über:

1. Phase $CH_2(OH).CH_2Cl + CNK = CH_2(OH).CH_2.CN + KCl$
2. Phase $CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$
β-Oxypropionsäure.

11) Eine sehr allgemein anwendbare Methode zur Synthese der Oxysäuren besteht in der Einwirkung von Zn und Alkyljodiden auf Oxalsäurediaethylester (Frankland und Duppa). Die Reaction entspricht der Bildung der tertiären Alkohole aus den Säurechloriden mittelst Zinkalkyl oder der secundären Alkohole aus Ameisensäureestern (S. 115, 116) — es werden 1 und 2 Alkyle in eine Carboxylgruppe eingeführt (A. **185**, 184):

$$\underset{\text{Oxalsäureester}}{\begin{matrix}C\begin{smallmatrix}\nearrow O.C_2H_5\\ \searrow O\end{smallmatrix}\\ |\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}} \xrightarrow{Zn(CH_3)_2} \begin{matrix}\nearrow O.C_2H_5\\ C\!-\!CH_3\\ |\searrow O\!-\!ZnCH_3\\ CO_2C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{Zn(CH_3)_2} \begin{matrix}\nearrow CH_3\\ C\!-\!CH_3\\ |\searrow O\!-\!Zn\\ CO_2C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Dimethyloxalsäureester.}}{\begin{matrix}\nearrow CH_3\\ C\!-\!CH_3\\ |\searrow OH\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}}$$

Auch bei dieser Reaction lassen sich, bei Anwendung von zwei Alkyljodiden, zwei verschiedene Alkyle einführen.

Die Benennung der so entstehenden Säuren wurde, ihrer Bildung entsprechend, von der Oxalsäure abgeleitet; richtiger ist es, sie als Derivate der Oxyessigsäure oder Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ aufzufassen, und z. B. die Dimethyloxalsäure als Dimethyloxyessigsäure zu bezeichnen.

12) Während Natrium bezw. Natriumaethylat die Essigester und Propionsäureester in β-Ketoncarbonsäureester umwandelt, entstehen durch Einwirkung von Natrium auf Buttersäure- und Isobuttersäureester die Aetherester von β-Oxysäuren, wie Aethoxycaprylsäureester $(CH_3)_2CH.CH(OC_2H_5).C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$ aus Isobuttersäurester (A. **249**, 54).

Abspaltungsreactionen. 13) In ähnlicher Weise wie die Fettsäuren aus den alkylirten Malonsäuren $CRR'(CO_2R)_2$ durch Abspaltung einer Carboxylgruppe entstehen (S. 236), werden aus den alkylirten Oxymalonsäuren oder Tartronsäuren Oxyfettsäuren gebildet:

$$\underset{\text{Alkyl-tartronsäure}}{CR(OH)\begin{smallmatrix}\nearrow CO_2H\\ \searrow CO_2H\end{smallmatrix}} = \underset{\text{Alkyl-oxyessigsäure.}}{CRH(OH).CO_2H} + CO_2$$

Man gewinnt diese alkylirten Tartronsäuren synthetisch aus den Malonsäureestern, wie $CH_2\begin{smallmatrix}\nearrow CO_2.C_2H_5\\ \searrow CO_2.C_2H_5\end{smallmatrix}$, indem man zunächst eine Alkylgruppe einführt (siehe Malonsäure), dann das zweite H Atom der Gruppe CH_2 durch Chlor ersetzt, und schliesslich diese alkylirten Monochlor-malonsäureester durch Barytwasser verseift (B. **14**, 619).

Isomerie. Die möglichen Isomeriefälle der Oxysäuren lassen sich am einfachsten so ableiten, dass man die Oxysäuren als Monohydroxylsubstitutionsproducte der Fettsäuren auffasst. Die Isomerien sind alsdann dieselben wie die der Monohalogenfettsäuren, die als

die Halogenwasserstoffsäureester der ihnen entsprechenden Alkoholsäuren angesehen werden müssen.

Von der Essigsäure leitet sich nur eine Säure die Oxyessigsäure oder Glycolsäure ab:

CH_3COOH	$CH_2(OH).COOH$
Essigsäure	Glycolsäure (S. 329).

Von der Propionsäure leiten sich zwei Oxypropionsäuren ab:

CH_3CH_2COOH	$CH_3\overset{*}{C}H(OH).COOH$	$CH_2(OH).CH_2COOH$
Propionsäure	α-Oxypropionsäure, gew. Milchsäure (S. 329)	β-Oxypropionsäure, Hydracrylsäure (S. 336)

die man als α- und β-Oxypropionsäure von einander unterscheidet. Die α-Oxypropionsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, von ihr sind der Theorie nach eine inactive spaltbare und zwei optisch active Modificationen denkbar und thatsächlich bekannt.

Von der normalen Buttersäure leiten sich drei und von der Isobuttersäure zwei Monoxysäuren ab:

$CH_3CH_2CH_2CO_2H$ n-Buttersäure	$CH_3CH_2CH(OH).CO_2H$	α-Oxybuttersäure (S. 331).
	$CH_3CH(OH).CH_2CO_2H$	β-Oxybuttersäure (S. 336).
	$CH_2OH.CH_2CH_2CO_2H$	γ-Oxybuttersäure (S. 337).
$\frac{CH_3}{CH_3}>CH.CO_2H$ Isobuttersäure	$\frac{CH_3}{CH_3}>C(OH).CO_2H$ . . .	α-Oxyisobuttersäure (S. 331).
	$\frac{CH_3}{HOCH_2}>CH.CO_2H$	β-Oxyisobuttersäure (unbekannt).

Von diesen Alkoholsäuren sind:

primäre Alkoholsäuren: Glycolsäure, Hydracrylsäure, γ-Oxybuttersäure, β-Oxyisobuttersäure.

secundäre Alkoholsäuren: α-Oxypropionsäure, α-Oxybuttersäure, β-Oxybuttersäure.

eine tertiäre Alkoholsäure: α-Oxyisobuttersäure.

Eigenschaften. Die Oxyfettsäuren sind, da sie noch ein Hydroxyl enthalten, in Wasser leichter, in Aether aber schwerer löslich als die entsprechenden Fettsäuren (S. 234). Ferner sind sie weit weniger flüchtig und können meist nicht unzersetzt destillirt werden.

Verhalten. 1) Die Alkoholsäuren verhalten sich wie Monocarbonsäuren, sie bilden wie diese durch Veränderung der Carboxylgruppe: normale Salze, Ester, Amide, Nitrile:

COOK	$COOC_2H_5$	$CONH_2$	CN
$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$.

2) Die andere Hydroxylgruppe verhält sich ganz wie die der Alkohole. Ihr Wasserstoff kann ebenfalls durch Alkalimetalle ersetzt werden, ferner durch Säureradicale, z. B. durch die Nitrogruppe bei der Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, oder durch einen Carbonsäurerest bei der Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden, z. B. durch den Acetylrest mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid:

$$\begin{matrix} CH_3.CHONO_2 \\ \dot{C}OOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3.CHOCO.CH_3 \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$$

Salpetermilchsäure — Acetylmilchsäure;

beide Reactionen sind für Alkoholhydroxylgruppen charakteristisch (vgl. S. 297).

3) Auch können natürlich beide Hydroxylgruppen gleichzeitig verändert werden, wie es z. B. der Fall ist bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Oxysäuren: beide Hydroxyle werden durch Chlor ersetzt:

$$\begin{matrix} COOH \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} + \begin{matrix} PCl_5 \\ PCl_5 \end{matrix} = \begin{matrix} COCl \\ \dot{C}H_2Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl$$

Glycolsäure — Chloracetylchlorid (Glycolylchlorid).

Die den Oxysäuren entsprechenden Säurechloride kennt man nicht, man erhält die Chloride der entsprechenden monogechlorten Fettsäuren, in denen das mit der CO Gruppe verbundene Chlor leicht mit Wasser und Alkoholen unter Bildung von freien Säuren beziehungsweise deren Estern reagirt: Chloracetylchlorid liefert Chloressigsäure und Chloressigester. Das andere Chloratom ist dagegen fester gebunden, ähnlich wie im Aethylchlorid.

Ausser dem Glycolsäureaethylester kennt man die Aethylglycolsäure und den Aethylglycolsäureaethylester:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} COOH \\ \dot{C}H_2OC_2H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2OC_2H_5 \end{matrix}$$

Glycolsäureaethylester — Aethylglycolsäure — Aethylglycolsäureaethylester.

Durch Einwirkung von Alkalien wird aus den Aethylglycolsäureestern nur das mit CO_2 verbundene Aethyl abgespalten unter Bildung von Aethylglycolsäure.

4) Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden die Oxysäuren zu den entsprechenden Fettsäuren (S. 234) reducirt.

5) Während sich bei den vorstehenden Umwandlungen alle Oxysäuren gleichartig verhalten, zeigen die primären, secundären und tertiären Alkoholsäuren wichtige Unterschiede bei der Oxydation. a) Primäre Alkoholsäuren gehen bei der Oxydation über in Aldehydsäuren und Dicarbonsäuren:

$$\begin{matrix} CO_2H \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ \dot{C}HO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ \dot{C}OOH \end{matrix}$$

Glycolsäure — Glyoxalsäure — Oxalsäure.

b) Secundäre Oxysäuren liefern Ketonsäuren: die α-Ketonsäuren gehen in Aldehyde und CO_2, die β-Ketonsäuren in Ketone und CO_2 über:

$$\begin{matrix} CO_2H \\ CH_3\dot{C}HOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ CH_3\dot{C}O \end{matrix} \dashrightarrow \begin{matrix} CO_2 \\ CH_3CHO. \end{matrix}$$

c) Tertiäre α-Oxysäuren liefern Ketone:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H + O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O.$$

6) Eine ähnliche Spaltung erleiden die α-Oxysäuren auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (oder bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure), indem die Carboxylgruppe als Ameisensäure abgetrennt wird (bei Anwendung von conc. Schwefelsäure zerfällt letztere in CO und H_2O):

$$(CH_3)_2C(OH).CO_2H = (CH_3)_2CO + HCO_2H$$
$$CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CHO + HCO_2H.$$

Zugleich erleiden die α-Oxysäuren, obgleich in weit geringerem Maasse, eine andere Umwandlung, indem sie Wasser ausscheiden und in ungesättigte Säuren übergehen. Sehr leicht findet diese Umwandlung bei Einwirkung von PCl_3 auf die Ester der α-Oxysäuren statt (S. 273).

7) Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der α-, β-, γ-, δ-Oxysäuren bezüglich der Abspaltung von Wasser zwischen Carboxyl- und alkoholischer Hydroxylgruppe.

a) Die *α-Oxysäuren* verlieren beim Erhitzen Wasser und liefern cyclische Doppelester, die sog. Lactide, indem sich zwei Molecüle der α-Oxysäure an der Esterbildung betheiligen:

$$\begin{matrix} COOH \\ CH_3.\dot{C}HOH \end{matrix} + \begin{matrix} HO.CH.CH_3 \\ HO\dot{C}O \end{matrix} = \begin{matrix} CO_O_CH_CH_3 \\ CH_3\dot{C}HO_\dot{C}O \end{matrix}$$

α-Oxypropionsäure oder Milchsäure — Lactid.

b) Die *β-Oxysäuren* spalten beim Erhitzen für sich Wasser ab und bilden ungesättigte Säuren (S. 273):

$$CH_2OH.CH_2.COOH = CH_2{:}CHCOOH + H_2O$$

β-Oxypropionsre. od. Hydracrylsre. — Acrylsäure.

c) Die γ- und *δ-Oxysäuren* spalten bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung Wasser ab und gehen mehr oder weniger vollständig in einfache cyclische Ester, die sog. γ- und δ-Lactone über.

Ganz ähnliche Unterschiede wie die α-, β-, γ-, δ-Oxysäuren, zeigen die ihnen entsprechenden α-, β-, γ-, δ-Amidocarbonsäuren.

Bau normaler Kohlenstoffketten und die Lactonbildung.

Die eigenthümlichen Unterschiede im Verhalten der α-, β-, γ- und δ-Oxysäuren bei der Abspaltung von Wasser hat zur Entwicklung einer Vorstellung über die räumliche Anordnung oder Configuration von Kohlenstoffketten beigetragen (B. **15**, 630). Die Annahme, dass auch die nicht durch Bindungsstriche in unseren Formeln miteinander verbundenen Atome eines Molecüls Affinitätswirkungen aufeinander ausüben, führt dazu bei einer Aneinanderlagerung von mehr als zwei C Atomen anzunehmen, dass die C Atome nicht auf einer geraden Linie, sondern auf einer gekrümmten Linie, einer Curve angeordnet sind. Dann ist es verständlich, dass cyclische einfache Esterbildung nicht zwischen dem ersten und zweiten, selten zwischen dem zweiten und dritten (bei aromatischen Oxysäuren) und leicht zwischen dem ersten und vierten oder ersten und fünften Kohlenstoffatom eintritt, die sich soweit einander genähert haben, dass ein Sauerstoffatom die Bildung eines geschlossenen Ringes herbeizuführen vermag (vgl. übrigens Aethylenoxyd S. 290 und Trimethylenoxyd S. 295,

sowie die Spannungstheorie von Baeyer in der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen).

A. Gesättigte Oxymonocarbonsäuren, Oxyparaffinmonocarbonsäuren.

α-Oxysäuren.

1) **Glycolsäure**, *Oxyessigsäure* [*Aethanolsäure*] $CH_2OH.COOH$, Schmp. 80°, findet sich in den unreifen Weintrauben und in den grünen Blättern des wilden Weines, *Ampelopsis hederacea.*

Geschichte. Die Glycolsäure wurde 1848 von Strecker zuerst aus *Amidoessigsäure* oder *Glycocoll* — daher der Name — nach Bildungsweise 6 (S. 324) erhalten. Debus fand 1856 die Glycolsäure unter den Oxydationsproducten des *Aethylalkohols* mit Salpetersäure neben Glyoxal und Glyoxylsäure. Würtz beobachtete 1857 ihre Entstehung aus *Aethylenglycol* durch Oxydation und Kekulé lehrte sie 1858 durch Kochen einer Lösung von *Kaliumchloracetat* darstellen (A. **105**, 286; vgl. B. **16**, 2414; A. **200**, 75; B. **26**, R. 606).

Ferner bildet sie sich aus *Glyoxal* mit Kalilauge (S. 314); aus *Oxalsäure* durch Reduction (s. Bildungsweise 2, S. 324); aus *Diazoessigester* nach Bildungsweise 7. Ihr Nitril entsteht aus *Formaldehyd* mit Blausäure nach Bildungsweise 9, es wird durch Salzsäure in Glycolsäure umgewandelt. Sie tritt bei der Oxydation von *Glycerin* und von *Glucosen* mit Silberoxyd auf.

Die Glycolsäure krystallisirt aus Aceton, sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen entsteht Diglycolid und Polyglycolid (S. 331). Durch Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure oxydirt.

Calciumsalz $(CH_2OH.CO_2)_2Ca + 3H_2O$. **Aethylester** $CH_2OHCO_2C_2H_5$, Sdep. 160°.

2) **Gährungsmilchsäure**, *α-Oxypropionsäure*, *Aethylidenmilchsäure*, [d+l] *Milchsäure*, [*2-Propanolsäure*] $CH_3CH(OH)CO_2H$ ist isomer mit der β-Oxypropionsäure, Hydracrylsäure oder [3-Propanolsäure] $CH_2(OH).CH_2CO_2H$, die später als erste β-Oxysäure abgehandelt wird. Die Milchsäure entsteht durch eine besondere Gährung: die Milchsäuregährung von Milchzucker, Rohrzucker, Gummi und Stärke. Sie ist daher in vielen sauer gewordenen Substanzen enthalten, so in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken — ferner im Magensaft.

Bildungsweisen. Künstlich erhält man die Gährungsmilchsäure nach den allgemeinen Bildungsweisen: 1) aus *α-Propylenglycol*; 2) aus *Brenztraubensäure*; 5) aus *α-Chlor-* und *α-Brompropionsäure*; 6) aus *α-Amidopropionsäure* oder *Alanin*; 9) aus *Aethylaldehyd* und Blausäure; 13) durch Erhitzen von *Isoäpfelsäure* $CH_3C(OH)(COOH)_2$ (B. **26**, R. 7).

Ferner entsteht sie beim Erhitzen von Traubenzucker und Rohr-

zucker mit Wasser und 2—3 Th. Barythydrat auf 160°, und von α-Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$ mit Wasser auf 200°.

Milchsäuregährung. Diese Gährung wird durch ein besonders geformtes Ferment, den Milchsäurebacillus, der sich in faulendem Käse findet, in zuckerhaltigen Lösungen veranlasst und geht bei Temperaturen zwischen 35—45° am raschesten vor sich. Wesentlich ist dabei, dass der Milchsäurebacillus gegen freie Säure sehr empfindlich ist. Die Milchsäuregährung kommt zum Stillstand, sobald genügend Milchsäure vorhanden ist, sie geht aber weiter, wenn die Säure neutralisirt wird. Man setzt daher gleich anfangs Zinkcarbonat oder Calciumcarbonat zu und erhält alsdann die Gährungsmilchsäure in Form ihres Calcium- oder Zinksalzes. Dauert die Gährung sehr lange, so geht die Milchsäuregährung in Buttersäuregährung über, der unlösliche milchsaure Kalk verschwindet und die Lösung enthält schliesslich Calciumbutyrat vgl. n-Buttersäure S. 243.

Geschichte. Die Milchsäure wurde 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt. Liebig zeigte 1847, dass die von Berzelius 1808 in der Muskelflüssigkeit aufgefundene Milchsäure, die Fleischmilchsäure, von der Gährungsmilchsäure verschieden sei. Würtz lehrte 1858 die Bildungsweise der Gährungsmilchsäure aus α-Propylenglycol und Luft bei Gegenwart von Platinschwarz kennen und sah in ihr eine zweibasische Säure. Kolbe zeigte 1859, dass das Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Calciumlactat das sog. Lactylchlorid identisch mit Chlorpropionylchlorid ist, also die Milchsäure als einbasische Säure als Oxypropionsäure aufzufassen ist. Würtz nannte später 1860 die Milchsäure eine zweiatomige, einbasische Säure, um damit auszudrücken, dass das eine der beiden typischen Wasserstoffatome basischer ist als das andere. „Viel bezeichnender ist es aber, wenn Kekulé von der Milchsäure sagt, sie sei gleichzeitig Säure und Alkohol" (B. **20**, R. 948). Synthetisch wurde die Gährungsmilchsäure zuerst von Strecker aus synthetischer Amidomilchsäure oder Alanin bereitet, das Strecker durch Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak dargestellt hatte.

Die Gährungsmilchsäure bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup. Sie ist optisch inactiv (siehe weiter unten).

Ueber Schwefelsäure im Exsiccator spaltet sie sich theilweise in Wasser und ihr Anhydrid. Beim Destilliren zerfällt sie in *Lactid* (S. 334), Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° zersetzt sie sich in Aldehyd und Ameisensäure. Bei gemässigter Oxydation mit MnO_4K geht sie in Brenztraubensäure über, durch Chromsäure wird sie zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Bromwasserstoffsäure wandelt sie beim Erhitzen in α-Brompropionsäure um. Durch HJ Säure wird sie zu Propionsäure reducirt, durch PCl_5 in Chlorpropionylchlorid umgewandelt (S. 327).

Milchsaure Salze oder Lactate. **Natriumlactat** $CH_3CH(OH).CO_2Na$, amorphe Masse, die mit Natrium erhitzt in **Dinatriumlactat** $CH_3CH(ONa)CO_2Na$ übergeht. **Calciumsalz** $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ in 10 Th. kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. **Zinksalz** $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ in 58 Th. kaltem und 6 Th. heissem Wasser löslich. **Eisenoxydulsalz** $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$.

Die optisch activen Milchsäuren.

Die optisch inactive Gährungsmilchsäure enthält das mit einem Sternchen in der nachfolgenden Formel $CH_3\overset{*}{C}H.OH.CO_2H$ gekennzeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom (S. 35) und lässt sich mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten: die Rechtsmilchsäure und die Linksmilchsäure von gleichem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen zerlegen, indem zuerst das Strychninsalz der linksdrehenden Säure krystallisirt (B. **25**, R. 794). *Wir bezeichnen daher in der Folge diejenigen optisch inactiven Substanzen, die sich in zwei optisch active Isomere spalten oder aus denselben zusammensetzen lassen, als* [*d*+*l*] *Modificationen.* Beim Vermischen der Lösungen von gleichen Mengen links- und rechtsmilchsaurem Zink entsteht und krystallisirt das schwerer lösliche gährungsmilchsaure Zink. Die rechtsdrehende Modification bleibt übrig, wenn man in der Lösung von inactivem Ammoniumlactat *Penicillium glaucum* wachsen lässt (B. **16**, 2720). Die linksdrehende Modification entsteht bei der Spaltung einer Rohrzuckerlösung durch den *Bacillus acidi laevolactici* (B. **24**, R. 150).

Fleischmilchsäure, *Rechtsmilchsäure*, *Paramilchsäure*, welche Berzelius 1808 in der Muskelflüssigkeit entdeckte und deren Verschiedenheit von Gährungsmilchsäure, wie oben mitgetheilt, 1847 Liebig nachwies, findet sich in verschiedenen thierischen Organen. Man gewinnt sie am bequemsten aus dem Liebig'schen *Fleischextract.*

Rechts- und linksmilchsaures Zink krystallisiren mit zwei Mol. Krystallwasser $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$.

Homologe α-Oxysäuren. Die homologen α-Oxysäuren sind der Natur der Sache nach entweder secundäre oder tertiäre Alkoholsäuren; die Glycolsäure ist die einzige primäre α-Alkoholsäure. a) Die secundären Alkoholsäuren sind meist 1) aus den entsprechenden α-halogensubstituirten Fettsäuren (Bildungsweise 5); 2) *kernsynthetisch* aus Aldehyden mit Blausäure und Verseifen der Nitrile der Oxysäuren mit Salzsäure dargestellt worden (Bildungsweise 9). b) Die tertiären Oxysäuren entstehen:

1) Durch Oxydation von Dialkylessigsäure (s. allgem. Bildungsweise 3).

2) Aus α-Ketonalkoholen durch Behandeln mit Alkalien und Luft (Bildungsw. 8 S. 324).

3) Aus Ketonen mit Blausäure und Salzsäure (s. allg. Bildungsw. 9).

4) Durch Einwirkung von Zink und Jodalkylen auf Oxalester (Bildungsw. 10 S. 325).

Oxybuttersäuren sind fünf Isomere möglich (S. 326), vier bekannt, darunter zwei α-Oxysäuren: 1) **α-Oxybuttersäure** $CH_3CH_2CHOHCO_2H$, Schmp. 43—44°. 2) **α-Oxyisobuttersäure**, *Butyllactinsäure*, *Acetonsäure*, *Dimethyloxalsäure*, [*2-Methyl-2-propanolsäure*] $(CH_3)_2C(OH).COOH$, Schmp. 79°, Sdep. 212°, entsteht aus Dimethylessigsäure, aus Aceton und aus Oxal-

ester (siehe oben), daher die Namen Acetonsäure und Dimethyloxalsäure. Ferner aus β-Isoamylenglycol durch Oxydation mit Salpetersäure, aus α-Brom- und α-Amidobuttersäure und aus Acetonchloroform.

Acetonchloroform $(CH_3)_2C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CCl_3\end{smallmatrix}$, flüssige Modification, Sdep. 170°, feste Modification ($+1^1/_2$ H_2O), Schmp. 79°, Sdep. 167°, ist ein merkwürdiger Abkömmling der α-Oxyisobuttersäure, das Chlorid der Ortho-α-oxyisobuttersäure (S. 220), der zu der α-Oxyisobuttersäure in demselben Verhältniss steht wie Chloroform zu Ameisensäure und durch wässerige Alkalien in die α-Oxyisobuttersäure umgewandelt wird. Durch Einwirkung von Chloroform und Aetzkali entsteht zunächst die flüssige Modification, die an feuchter Luft sich mit Wasser verbindet und in die feste übergeht (Willgerodt, B. **20**, 2445).

α-**Oxyvaleriansäuren:** α-**Oxy-n-valeriansäure** $CH_3CH_2CH_2.CH(OH)CO_2H$, Schmp. 28—29° (B. **18**, 79). α-**Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2CHCH_2(OH).CO_2H$, Schmp. 86° (A. **205**, 28). **Methylaethylglycolsäure** $(CH_3)(C_2H_5)C(OH).CO_2H$, Schmp. 68° (A. **204**, 18).

α-**Oxycapronsäuren:** **Leucinsäure** $CH_3(CH_2)_3CH(OH)CO_2H$, Schmp. 73°, aus Leucin (S. 352) mit salpetriger Säure (Strecker 1848). α-**Oxyisobutylessigsäure** $(CH_3)_2CH.CH_2CH(OH)CO_2H$, Schmp. 54°, aus inactiver α-Amidoisobutylessigsäure oder Isoleucin (B. **26**, 56). α-**Oxy-diaethylessigsäure**, *Diaethyloxalsäure* $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$, Schmp. 80° (A. **200**, 21). α-**Oxy-tertiärbutylessigsäure** $(CH_3)_3C.CH(OH).CO_2H$, Schmp. 87°, aus Trimethylbrenztraubensäure (S. 364) durch Reduction.

α-**Oxycaprylsäuren:** α-**Oxy-n-caprylsäure** $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CO_2H$, Schmp. 69,5°, aus Oenanthol. **Di-n-propylglycolsäure**, α-*Oxy-di-n-propylessigsäure* $(C_3H_7)_2C(OH).CO_2H$, Schmp. 72—73°, aus Butyroïn (S. 311) (B. **24**, 1273). **Diisopropyloxalsäure**, α-*Oxy-di-isopropylessigsäure* $(C_3H_7)_2C(OH).CO_2H$, Schmp. 110—111°. **Diisobutylglycolsäure** $(C_4H_9)_2C(OH).CO_2H$, Schmp. 114°.

Aus den α-Bromfettsäuren wurde bereitet: α-**Oxymyristinsäure** $C_{13}H_{26}.(OH)CO_2H$, Schmp. 51° (B. **22**, 1747). α-**Oxypalmitinsäure** $C_{15}H_{30}(OH)CO_2H$, Schmp. 82—83° (B. **24**, 939). α-**Oxystearinsäure** $C_{17}H_{34}(OH).CO_2H$, Schmp. 84—86° (B. **24**, 2388).

Von den Abkömmlingen der α-Oxysäuren werden im Nachfolgenden fast ausschliesslich diejenigen der Glycolsäure und der Milchsäure berücksichtigt.

Alkylverbindungen der α-Oxysäuren.

Von einer α-Oxysäure leiten sich drei Arten von Alkylverbindungen ab: 1. Aether, 2. Ester, 3. Aetherester.

$COOH$	$COOH$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH_2OH	$CH_2OC_2H_5$	CH_2OH	$CH_2OC_2H_5$
Glycolsäure	Aethylglycolsäure	Glycolsäure-aethylester	Aethylglycolsäure-aethylester.

1) Die **Alkyläther** der α-Oxysäuren entstehen: 1. durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Salze α-halogensubstituirter Fettsäuren, 2. durch Verseifen der Dialkylätherester der α-Oxysäuren.

Methylätherglycolsäure $CH_3OCH_2.COOH$, Sdep. 198°. **Aethylglycolsäure**, Sdep. 206—207°. **Aethoxyl-α-oxypropionsäure** $CH_3CH(OC_2H_5)CO_2H$, Sdep. 195—198° unter Zersetzung.

2) **Alkylester** der α-Oxysäuren entstehen: 1. durch Erhitzen der freien Säuren mit absoluten Alkoholen; 2. durch Erhitzen der cyclischen Doppelester, der Lactide mit Alkoholen.

Glycolsäure-methylester $CH_2(OH)COOCH_3$, Sdep. 151°. **Glycolsäure-aethylester**, Sdep. 160°. **Milchsäuremethylester** $CH_3CH(OH)CO_2CH_3$, Sdep. 145°. **Milchsäureaethylester**, Sdep. 154,5°.

3) Die **Dialkyl-ätherester** der α-Oxysäuren entstehen: 1. durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf α-Halogenfettsäureester; 2. aus den Natriumverbindungen der Alkylester der α-Oxysäuren durch Einwirkung von Halogenalkylen.

Methylglycolsäuremethylester $CH_2(OCH_3)COOCH_3$, Sdep. 127°. **Aethylester**, Sdep. 131°. **Aethylglycolsäuremethylester** $CH_2(OC_2H_5)COOCH_3$, Sdep. 148°. **Aethylglycolsäureaethylester**, Sdep. 152° (B. **17**, 486). **Methylmilchsäuremethylester** $CH_3CH(OCH_3)COOCH_3$, Sdep. 135—138°. **Aethylester**, Sdep. 135,5°. **Aethylmilchsäureaethylester** $CH_3CH(OC_2H_5)COOC_2H_5$, Sdep. 155° (A. **197**, 21).

Anhydridbildung der α-Oxysäuren.

Die Aether der Alkohole kann man als Anhydride derselben betrachten, denn sie verhalten sich zu den Alkoholen wie die Anhydride der Monocarbonsäuren zu den Monocarbonsäuren. Betheiligen sich an der Anhydridbildung ein Molecül eines Alkohols und ein Molecül einer Carbonsäure, so entsteht ein Ester. Da die α-Alkoholsäuren sowohl den Charakter einer Carbonsäure als eines Alkohols zeigen, so können sämmtliche Arten dieser Anhydridbildungen bei einer α-Oxysäure vorkommen. Am besten ist die Glycolsäure in dieser Hinsicht untersucht.

1. $O\langle{CH_2COOH \atop CH_2COOH}$ Alkoholanhydrid der Glycolsäure: Diglycolsäure.
2. ${HOCH_2CO \atop HOCH_2CO}\rangle O$ Glycolsäureanhydrid ist nicht bekannt.
3. $O\langle{CH_2CO \atop CH_2CO}\rangle O$ Alkohol- und Säureanhydrid der Glycolsäure: Diglycolsäureanhydrid.
4. ${HO.CH_2CO \atop HO.COCH_2}\rangle O$ offene Estersäure: Glycologlycolsäure.
5. $O\langle{CH_2CO \atop CO.CH_2}\rangle O$ geschlossener, cyclischer Doppelester der Glycolsäure: Glycolid, einfachstes *Lactid.*

Diglycolsäure $O(CH_2COOH)_2$, Schmp. 148°, Alkoholanhydrid der Glycolsäure, entsteht aus Monochloressigsäure beim Kochen mit Aetzkalk, Aetzbaryt, oder mit MgO und PbO (neben Glycolsäure); ferner durch Oxydation von Diaethylenglycol $O\langle{CH_2.CH_2.OH \atop CH_2.CH_2.OH}$ (S. 291). Die Diglycolsäure krystallisirt mit H_2O in grossen rhombischen Krystallen.

Diglycolsäureanhydrid $O\langle{CH_2CO \atop CH_2CO}\rangle O$, Schmp. 97°, Sdep. 240—241°, isomer mit Glycolid leitet sich von der Glycolsäure durch gleichzeitige Alkoholanhydrid- und Säureanhydridbildung ab. Es wird durch Erhitzen der Diglycolsäure oder durch Kochen mit Acetylchlorid erhalten (A. **273**, 64).

Dilactylsäure $O(CH_3.CHCOOH)_2$, wenig untersucht.

Glycologlycolsäure $CH_2(OH).COOCH_2COOH$, gewöhnlich als Glycolsäureanhydrid bezeichnet und **Lactylomilchsäure** $CH_3.CH(OH).COO.CH(CH_3)COOH$, gewöhnlich Milchsäureanhydrid genannt, sind wenig untersucht, sie entstehen beim Erhitzen der freien α-Oxysäuren auf 100° und bilden eine Zwischenstufe bei der Lactidbildung (B. **23**, R. 325).

Lactide: Cyclische Doppelester der α-Oxysäuren.

Diglycolid $O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2CO \diagdown}{\diagdown COCH_2 \diagup}O$, Schmp. 86—87°, entsteht durch Destillation von Polyglycolid unter stark vermindertem Druck und geht beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und beim Aufbewahren wieder in Polyglycolid über, von dem es sich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt und seine leichte Löslichkeit in Chloroform unterscheidet. Es verbindet sich sehr leicht mit Wasser (B. **26**, 560).

Polyglycolid $(C_2H_2O_2)_x$, Schmp. 223°, entsteht beim Erhitzen von Glycolsäure und beim Erhitzen von trocknem Natriumchloracetat für sich auf 150°. Beim Erhitzen mit Alkoholen im geschlossenen Rohr geht es in Glycolsäureester über (B. **25**, 3511).

Lactid $O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH(CH_3)CO \diagdown}{\diagdown COCH(CH_3) \diagup}O$, Schmp. 125°, Sdep. 255°, entsteht durch Erhitzen von Milchsäure am besten unter vermindertem Druck. Man kann es aus Chloroform umkrystallisiren (A. **167**, 318, B. **25**, 3511). Homologe Lactide s. B. **26**, 263.

Cyclische Aetherester. Eine derartige Verbindung liegt vor in dem **Milchsäureaethylidenester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{COO \diagdown}{CH_3CHO \diagup}CH.CH_3$, Sdep. 151°, bildet sich beim Erhitzen von Milchsäure mit Aethylaldehyd auf 160°. Sein Hexachlorderivat ist das Chloralid (S. 335).

Säureester der α-Oxysäuren (S. 143, 297).

Salpetermilchsäure, *Nitromilchsäure* $CH_3.CHO(NO_2).COOH$, gelbliche Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Oxalsäure und Blausäure zerfällt (B. **12**, 1837).

Acetylglycolsäure $CH_2O(COCH_3).COOH$, aus Glycolsäure und Essigsäureanhydrid. **Aethylester** $CH_2O(COCH_3)COOC_2H_5$, Sdep. 179°. **Acetylmilchsäure** $CH_3.CH(OCO.CH_3)COOH$, findet sich im *Fleischextract* (B. **22**, 2713). **Aethylester** $CH_3.CH(OCOCH_3).COOC_2H_5$, Sdep. 177°.

Halogensubstituirte α-Oxysäuren.

β-Monohalogensubstituirte Aethylidenmilchsäuren. **β-Chlormilchsäure** $CH_2Cl.CH(OH)CO_2H$, Schmp. 78—79° **β-Brommilchsäure** $CH_2Br.CH(OH)CO_2H$, Schmp. 89—90°. **β-Jodmilchsäure** $CH_2J.CH(OH)CO_2H$, Schmp. 100—101°. Diese drei Säuren hat man durch Addition von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff an *Epihydrin-* oder *Glycidsäure* $\overline{CH_2CHO}CO_2H$ erhalten. Die β-Chlormilchsäure entsteht auch durch Addition von CNH an Monochloraldehyd, durch Oxydation von *Epichlorhydrin* $\overline{CH_2CHO}CH_2Cl$

und *α-Chlorhydrin* $CH_2OH.CH(OH).CH_2Cl$ mit conc. Salpetersäure, sowie neben α-Chlorhydracrylsäure durch Addition von ClOH an *Acrylsäure*.

Durch Silberoxyd wird die β-Chlormilchsäure in Glycerinsäure, durch HJ in β-Jodpropionsäure (S. 271), durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Glycidsäure umgewandelt, wie Glycolchlorhydrin in Aethylenoxyd (S. 294).

Höhere halogensubstituirte α-Oxysäuren sind durch schrittweise Behandlung halogensubstituirter Aldehyde wie *Dichloraldehyd*, *Chloral*, *Bromal*, *Trichlorbuttersäurealdehyd* (S. 197) mit Blausäure und Salzsäure erhalten worden, am besten ist die Trichlormilchsäure untersucht.

β-Dichlormilchsäure $CCl_2H.CH(OH).CO_2H$, Schmp. 77⁰.

β-Trichlormilchsäure $CCl_3CH(OH)CO_2H$, Schmp. 105—110⁰, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie wird durch Alkalien leicht in Chloral, Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Durch Zink und Salzsäure wird sie zu Dichlor- und Monochlor-acrylsäure reducirt (S. 276).

Da die Trichlormilchsäure leicht Chloral bildet, so giebt sie bei verschiedenen Reactionen Derivate des Chlorals und Glyoxals; so entsteht mit Hydroxylamin Glyoxim (S. 321), mit Ammoniak Glycosin (S. 314 und B. **17**, 1997).

Trichlormilchsäureaethylester $CCl_3.CH(OH)CO_2C_2H_5$, Schmp. 66—67⁰, Sdep. 235⁰, entsteht aus Chloralcyanhydrin mit Alkohol und Schwefelsäure oder HCl (B. **18**, 754).

Chloralid, *Trichlormilchsäure-trichloraethylidenätherester* $CCl_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O \diagdown}{\diagdown CO_2 \diagup}CHCCl_3$, Schmp. 114—115⁰, Sdep. 272—273⁰, ist zuerst durch Erhitzen von Chloral mit rauchender Schwefelsäure auf 105⁰, dann durch Erhitzen von Chloral mit Trichlormilchsäure auf 150⁰ erhalten worden. Seine Constitution folgt aus der Spaltung beim Erhitzen mit Alkohol auf 140⁰ in Trichlormilchsäureester und Chloralalkoholat (Wallach, A. **193**, 1).

Aehnlich wie mit Trichlormilchsäure verbindet sich Chloral auch mit Milchsäure und anderen Oxysäuren, wie Glycolsäure, Aepfelsäure, Salicylsäure u. a. m. zu ganz ähnlich constituirten Verbindungen, die man als Chloralide bezeichnet (A. **193**, 1).

Trichlormilchsäure-perchloraethylidenätherester $CCl_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO_2 \diagdown}{\diagdown O \diagup}CCl.CCl_3$, Sdep. 276⁰, aus Chloralid mit PCl_5 (A. **253**, 121).

Tribrommilchsäure $CBr_3CH(OH)CO_2H$, Schmp. 141—143⁰, bildet mit Chloral und Bromal entsprechende Chloralide und Bromalide.

Trichlorvalerolactinsäure $CH_3.CCl_2CHClCH(OH)CO_2H$, Schmp. 140⁰ (A. **179**, 99).

β-Oxycarbonsäuren.

Die β-Oxycarbonsäuren spalten im Allgemeinen beim Erhitzen Wasser ab und geben in ungesättigte *Olefincarbonsäuren* über:

$$\underset{\text{Aethylenmilchsäure oder Hydracrylsäure}}{CH_2OH.CH_2CO_2H} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2{=}CHCO_2H}$$

Bei den höheren Homologen der Aethylenmilchsäure entstehen durch die Abspaltung von Wasser sowohl αβ- als βγ-Olefincarbonsäuren (B. **26**, 2079). Die aus den Dialkylacetessigestern durch Reduction entstehenden α-Dialkyl-β-oxybuttersäuren zersetzen

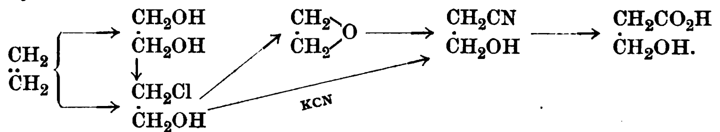
sich beim Erhitzen in anderer Weise: in *Aldehyd* und *Dialkylessigsäuren*:

$$CH_3CH(OH).C\begin{smallmatrix}CO_2H\\(C_2H_5)_2\end{smallmatrix} = CH_3CHO + (C_2H_5)_2CHCO_2H$$

α-Diaethyl-β-oxybuttersäure Diaethylessigsäure.

Die secundären Oxysäuren sind meist durch Reduction der entsprechenden *β-Ketonsäureester* dargestellt. Sämmtliche β-Oxysäuren sind leicht löslich und bilden mit seltenen Ausnahmen syrupöse Flüssigkeiten.

Aethylenmilchsäure, *Hydracrylsäure* [3-*Propanolsäure*] HO. $CH_2CH_2.CO_2H$ ist isomer mit der *Aethylidenmilchsäure* oder *Gährungsmilchsäure* und entsteht: 1) durch Oxydation von Trimethylenglycol, 2) aus β-Jodpropionsäure oder β-Chlorpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd, 3) aus Acrylsäure durch Erhitzen mit Natronlauge auf 100°. 4) Aus Aethylencyanhydrin durch Verseifen mit Salzsäure, eine Reaction, welche die Synthese der Aethylenmilchsäure aus Aethylen vollendet:



Die freie Säure bildet einen nicht krystallisirbaren dicken Syrup. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) verliert sie Wasser und bildet Acrylsäure, daher der Name Hydracrylsäure (s. oben). Beim Erhitzen mit HJ Säure wird sie wieder in β-Jodpropionsäure übergeführt. Mit Chromsäuremischung oder Salpetersäure oxydirt, bildet sie Oxalsäure und CO_2.

Salze. Das Natriumsalz $CH_2(OH)CH_2.CO_2Na$, Schmp. 142—143°, und das Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 140 bis 150°, gehen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in die entsprechenden acrylsauren Salze über. Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ ist in Wasser und in Alkohol löslich, während die Zinksalze der Isomeren durch Alkohol gefällt werden.

β-Oxybuttersäure [3-*Butanolsäure*] $CH_3\overset{*}{C}H(OH)CH_2CO_2H$ (über die Isomerie vgl. S. 326), bildet einen dicken Syrup und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie entsteht 1) durch Oxydation von *Aldol* (S. 309), 2) durch Reduction von *Acetessigester* (S. 372) mit Natriumamalgam, 3) aus α-Propylenchlorhydrin $CH_3CH(OH).CH_2Cl$ mit CNK und Verseifen des Cyanides. Beim Erhitzen zersetzt sie sich (analog allen β-Oxysäuren, s. S. 328) in Wasser und Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$. Eine optisch active β-Oxybuttersäure ist aus diabetischem Harn erhalten worden (B. 18, R. 451).

β-Oxyisobuttersäure $\begin{smallmatrix}HOCH_2\\CH_3\end{smallmatrix}{>}CHCO_2H$ ist noch nicht bekannt.

α-Methyl-β-oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(CH_3)CO_2H$ (A. **250**, 244). **β-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2C(OH)CH_2CO_2H$, durch Oxydation von Isobutylameisensäure mit MnO_4K (A. **200**, 273).

α-Aethyl-β-oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5)CO_2H$ (A. **188**, 240). **α-Methyl-β-oxyvaleriansäure** $CH_3CH_2CH(OH).CH(CH_3)CO_2H$ (B. **20**, 1321). **β-Methylpropylaethylen-milchsäure** $(CH_3)(C_3H_7)C(OH)CH_2CO_2H$, durch Oxydation von *Methylallylpropylcarbinol* (J. pr. Ch. [2] **23**, 267). **β-Diaethylaethylenmilchsäure** $(C_2H_5)_2C(OH).CH_2CO_2H$, durch Oxydation von Diaethylallylcarbinol (J. pr. Ch. [2] **23**, 201) (S. 135). **α-Methylaethyl-β-oxybuttersäure** $CH_3CH(OH).C(CH_3)(C_2H_5)CO_2H$ (A. **188**, 266). **α-Methylpropyl-β-oxybuttersäure** $CH_3CH(OH)C(CH_3)(C_3H_7)CO_2H$ (A. **226**, 288). **α-Diaethyl-β-oxybuttersäure** $CH_3CH(OH)C(C_2H_5)_2.CO_2H$ (A. **201**, 65; **266**, 98).

Die γ- und δ-Oxysäuren und ihre cyclischen Ester, die γ- und δ-Lactone.

Die γ- und δ-Oxysäuren sind vor den α- und β-Oxysäuren dadurch ausgezeichnet, dass sie, wie oben S. 328 bereits erwähnt, einfache cyclische Ester zu bilden vermögen, indem die Carboxylgruppe mit der alkoholischen Hydroxylgruppe in Wechselwirkung tritt, eine Reaction, die bei der Bildung der gewöhnlichen Fettsäureester durch Mineralsäuren befördert wird. Die cyclischen Ester der γ- und δ-Oxysäuren nennt man

γ-Lactone und **δ-Lactone**. In den ersteren ist eine Kette von vier, in den letzteren von fünf C Atomen durch Sauerstoff geschlossen. Sie stehen zu den *Oxyden der γ- und δ-Glycole* und zu den *Anhydriden der γ- und δ-Dicarbonsäuren* in demselben Verhältniss, wie die offenen Carbonsäureester zu den Aethern der Alkohole und den Fettsäureanhydriden. Denkt man sich z. B. aus jeder Methylgruppe in den Formeln von Aethyläther, Essigsäureaethylester und Essigsäureanhydrid ein Wasserstoffatom weggenommen und die Methylenreste miteinander verbunden, so erhält man die Formeln von Tetramethylenoxyd, γ-Butyrolacton und Bernsteinsäureanhydrid. Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht diese systematischen Beziehungen:

CH_3CH_2 > O CH_3CH_2	CH_3CO > O CH_3CH_2	CH_3CO > O CH_3CO
Aethyläther	Essigsäureaethylester	Essigsäureanhydrid
CH_2CH_2 > O CH_2CH_2	αCH_2CO > O βCH_2CH_2γ	CH_2CO > O CH_2CO
Tetramethylenoxyd	γ-Butyrolacton	Bernsteinsäureanhydrid.

Je nach der Constitution der γ-Oxysäuren findet die Lactonbildung mehr oder weniger leicht statt. Ganz dieselben Ursachen, welche die Anhydridbildung bei den gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren (s. d.) beeinflussen, machen sich bei den γ-Oxysäuren

geltend. Es zeigte sich, „dass zunehmende Grösse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schliessenden Kohlenstoffverkettung die intramoleculare Wasserabspaltung bei den γ-Oxysäuren begünstigt" (B. **24**, 1237). Scheidet man aus ihren Salzen die γ-Oxysäuren mittelst Mineralsäuren ab, so zerfallen sie meist sogleich, namentlich beim Erwärmen, in Wasser und Lactone. Durch Alkalicarbonate werden die Lactone erst beim Kochen in Salze der Oxysäuren übergeführt; leichter geschieht das durch Aetzalkalien.

Die γ-Lactone zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus; durch Wasser werden sie nur bei längerem Kochen theilweise in die Oxysäuren übergeführt, während die δ-Lactone schon bei gew. Temperatur allmählich Wasser aufnehmen und daher bald sauer reagiren (B. **16**, 373).

Geschichte. Das erste aliphatische Lacton wurde 1873 von Saytzeff in dem Butyrolacton erhalten, der dasselbe jedoch für den Dialdehyd der Bernsteinsäure hielt. Erlenmeyer sen. sprach 1880 die Ansicht aus, dass Lactone „überhaupt erst dann existenzfähig sind, wenn sie mindestens die Gruppe C_C_C_COO enthalten, welche bekanntlich auch in den Anhydriden der Bernsteinsäure" vorhanden ist (B. **13**, 305). J. Bredt bewies kurz darauf, dass das Isocaprolacton aus Brenzterebinsäure thatsächlich ein γ-Lacton ist (B. **13**, 748). Fittig stellte in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen die genetischen Beziehungen der Lactone zu den Oxysäuren und ungesättigten Säuren fest und lehrte neue Bildungsweisen dieser Körperklassen kennen. Eine besonders wichtige Rolle spielen ferner, wie E. Fischer zeigte, die Polyoxylactone bei dem synthetischen Aufbau der Zuckerarten.

Die allgemeinen Bildungsweisen der γ-Oxycarbonsäuren und ihrer cyclischen Ester, der γ-Lactone, sind folgende:

1) Durch Reduction der *γ-Ketoncarbonsäuren* mit Natriumamalgam:

$$\underset{\text{Laevulinsäure}}{CH_3CO.CH_2CH_2CO_2H} + 2H = \underset{\gamma\text{-Oxyvaleriansäure.}}{CH_3CH(OH).CH_2CH_2CO_2H}$$

2) Aus *γ-Halogenfettsäuren*: a) durch Destillation, hierbei entstehen unmittelbar Lactone:

$$ClCH_2CH_2.CH_2CO_2H \longrightarrow CH_2CH_2CH_2COO + HCl;$$

b) durch Kochen mit Wasser, oder durch Alkalien, oder Alkalicarbonate; in letzterem Falle entstehen in der Kälte unmittelbar γ-Lactone.

3) Aus *Olefincarbonsäuren*, in denen die doppelte Bindung die βγ- oder γδ-Stellung einnimmt, also aus Δβγ- oder Δγδ-Olefincarbonsäuren a) durch Destillation, b) beim Erwärmen mit Bromwasserstoff, durch Anlagerung und Abspaltung von Bromwasser-

stoff, c) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **16**, 373; **18**, R. 229):

$$\overset{\delta}{C}H_2{=}\overset{\gamma}{C}H\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2CO_2H \longrightarrow CH_3CH.CH_2CH_2COO$$

Allylessigsäure → γ-Valerolacton.

4) Durch Spaltung von *γ-Lactoncarbonsäuren* durch Destillation in γ-Lactone und CO_2, wobei zugleich auch die isomeren ungesättigten Säuren entstehen (S. 274, 280):

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2CH\!<\!\begin{matrix}COO\\COOH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C.CH_2CH_2COO + CO_2$$

Terebinsäure → Isocaprolacton.

In einzelnen Fällen sind folgende Reactionen zur Anwendung gekommen:

5) Reduction von Chloriden zweibasischer Säuren; so entsteht γ-Butyrolacton aus Succinylchlorid.

6) Spaltung der Einwirkungsproducte von Halogenhydrinen auf a) Natriumacetessigester. b) Natriummalonsäureester.

Kernsynthetische Bildungsweisen.

7) Zinkalkyle auf Chloride zweibasischer Säuren.

8) CNK auf γ-Halogenhydrine und Verseifung der Nitrile.

Die wenigen bekannten δ-Oxysäuren sind durch Destillation von δ-Chlorcarbonsäuren oder Reduction von δ-Ketoncarbonsäuren gewonnen worden.

Nomenclatur. Man kann die γ-Lactone als α-, β-, γ-Alkylsubstitutionsproducte des Butyrolactons auffassen und demgemäss die Namen ableiten, also für Valerolacton: γ-Methylbutyrolacton:

$$\begin{matrix}\overset{\alpha}{C}H_2CO\\ |\\ \underset{\beta}{C}H_2\underset{\gamma}{C}H_2\end{matrix}\!>\!O \qquad \begin{matrix}\overset{\alpha}{C}H_2CO\\ |\\ \underset{\beta}{C}H_2\underset{\gamma}{C}H\end{matrix}\!>\!O \text{—}CH_3.$$

Die „Genfer Namen" der Lactone endigen auf „olid", also Butyrolacton = [*Butanolid*]; Valerolacton = [1,4-*Pentanolid*].

Eigenschaften der γ- und δ-Lactone. Die Lactone sind meist flüssige Körper, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, reagiren neutral, besitzen einen schwachen aromatischen Geruch und sind unzersetzt destillirbar. Aus der wässerigen Lösung werden sie durch Alkalicarbonate als Oele abgeschieden.

Verhalten. 1) Durch Kochen mit Wasser werden die Lactone theilweise in die entsprechenden Oxysäuren umgewandelt, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, der unter anderem von der Zahl der in den γ-Lactonen enthaltenen Alkoholradicale wesentlich beeinflusst wird. 2) Durch Alkalicarbonate werden die Lactone schwierig, durch Alkalilaugen oder Barytwasser leicht in die Salze der entsprechenden Oxysäuren übergeführt (B. **25**, R. 845). 3) Mit

Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich manche γ-Lactone zu den entsprechenden γ-Halogenfettsäuren, andere nicht. Bei diesen letzteren wird die Lactonbindung leicht aufgespalten, wenn man Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf die alkoholische Lösung der Lactone einwirken lässt, wodurch die Alkyläther der entsprechenden γ-Chlor- und γ-Bromfettsäuren entstehen (B. **19**, 513).

4) Mit Ammoniak verbinden sich die γ-Lactone ohne Austritt von Wasser s. S. 344.

5) Durch Einwirkung von Natrium und Natriumalkoholat condensiren sich die Lactone, und beim Behandeln mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Wasser Verbindungen, die aus den vereinigten Resten von zwei Molecülen Lacton bestehen. Mit Basen gekocht, liefern diese Condensationsproducte Oxycarbonsäuren, aus denen durch Abspaltung von Kohlensäure Oxetone (s. d.) Abkömmlinge von Dioxyketonen sich bilden:

$$2CH_3.\overline{CH.CH_2CH_2COO} \xrightarrow{-H_2O} CH_3\overline{CHO.CH_2CH_2C}:C\begin{cases}CH_2CHCH_3\\CO.O\end{cases}$$

$$CH_3\overline{CHO[CH_2]_2C}:C\begin{cases}CH_2CH(OH)CH_3\\CO_2H\end{cases} \xrightarrow{-CO_2} CH_3\overline{CHO[CH_2]_2C[CH_2]_2CHO}CH_3$$

γ-Lactone.

Butyrolacton [*Butanolid*] $\overline{CH_2CH_2CH_2COO}$ (γ β α), Sdep. 206°, wurde 1) durch Reduction von Succinylchlorid in ätherischer Lösung mit Eisessig und Natriumamalgam erhalten (A. **171**, 261); 2) aus γ-Chlorbuttersäure durch Destillation (B. **19**, R. 13); 3) aus Butyrolactoncarbonsäure (s. d.) unter Abspaltung von CO_2 (B. **16**, 2592); 4) aus Oxaethyl-acetessigester, dem Einwirkungsproduct von Aethylenchlorhydrin auf Natriumacetessigester, durch Spaltung mittelst Baryt (B. **18**, R. 26). Liefert mit CrO_3 oxydirt Bernsteinsäure.

γ-**Valerolacton** [1,4-*Pentanolid*] $CH_3\overline{CHCH_2CH_2COO}$ (δ γ β α), Sdep. 206°, bis 207°, findet sich im rohen Holzessig und entsteht 1) durch Reduction von *Laevulinsäure* $CH_3CO.CH_2CH_2CO_2H$ (A. **208**, 104), 2) aus Allylessigsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, 3) aus γ-Bromvaleriansäure durch Kochen mit Wasser, 4) aus γ-Oxypropylmalonsäurelacton bei 220° (A. **216**, 56), 5) in kleiner Menge aus *Methylparaconsäure* $CH_3.\overline{CH.CH(CO_2H).CH_2COO}$ durch Destillation (A. **255**, 25). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht das γ-Valerolacton in Aethylenbernsteinsäure, beim Erhitzen mit HJ in n-Valeriansäure über.

Caprolactone. γ-n-Caprolacton, γ-*Aethylbutyrolacton* 1,4-*Hexanolid* $CH_3CH_2.\overline{CH.CH_2CH_2.COO}$, Sdep. 220°, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 2, 3 und 4. Ferner tritt es bei der Reduction der Gly-

consäure, Metasaccharinsäure und Galactonsäure mit HJ auf (B. **17**, 1300; **18**, 642, 1555).

β-**Methylvalerolacton**, *βγ-Dimethylbutyrolacton* $CH_3CH.CH(CH_3)CH_2COO$, Sdep. 209—210° aus β-Acetobuttersäure. α-**Aethyl-butyrolacton** $CH_2CH_2CH(C_2H_5)COO$, Sdep. 215°, aus Oxaethyl-aethylacetessigester. αγ-**Dimethylbutyrolacton** $CH_3CH.CH_2CH(CH_3)COO$, Sdep. 206°, aus β-Aceto-isobuttersäure.

Isocaprolacton $(CH_3)_2C.CH_2CH_2COO$, Schmp. 7—8°, Sdep. 207°, entsteht aus Terebinsäure durch Destillation neben Brenzterebinsäure, s. allgemeine Bildungsweise 4 S. 339; Brenzterebinsäure selbst wandelt sich bei längerem Sieden in Isocaprolacton um.

Heptolactone. γ-n-**Heptolacton**, γ-n-*Propylbutyrolacton* $CH_3CH_2CH_2CHCH_2CH_2COO$, Sdep. 235°, entsteht aus γ-Bromoenanthsäure, aus n-Propylparaconsäure und aus Dextrosecarbonsäure, sowie Galactosecarbonsäure mit HJ (B. **21**, 918). γ-**Isopropylbutyrolacton** $(CH_3)_2CH.CHCH_2CH_2COO$ Sdep. 224—225°, aus Isopropylparaconsäure neben Isoheptylensäure. α-**Aethylvalerolacton** $CH_3CH.CH_2.CH(C_2H_5)COO$, Sdep. 219°, aus α-Aethyl-β-acetopropionsäure. α-**Dimethylvalerolacton** $CH_3CHCH_2C(CH_3)_2COO$, Schmp. 52°, Sdep. 86° (15 mm), aus α-Dimethyllaevulinsäure oder Mesitonsäure (S. 375).

Octolactone. γ-**Isobutylbutyrolacton** $(CH_3)_2CHCH_2.CH.CH_2CH_2COO$, aus Isobutylparaconsäure. α-**Aethyl-β-methylvalerolacton** $CH_3CHCH(CH_3)CH(C_2H_5)COO$, Sdep. 226—227°, aus α-Aethyl-β-methylacetopropionsäure. α-**Diaethylbutyrolacton** $CH_2CH_2.C(C_2H_5)_2COO$, Sdep. 228—233°, aus Succinylchlorid und Zinkaethyl.

α-**Methyl-γ-isobutylbutyrolacton** $(CH_3)_2CH.CH_2CH.CH_2CH(CH_3)COO$ aus α-Methylisobutylparaconsäure. γ-**Hexylbutyrolacton** $CH_3(CH_2)_5.CHCH_2CH_2COO$, Sdep. 281°.

δ-Lactone.

Man kennt auch einige aliphatische δ-Lactone, die aus den entsprechenden δ-gechlorten Säuren durch Destillation oder aus δ-Ketoncarbonsäuren (S. 376) durch Reduction erhalten wurden: δ-**Valerolacton** $CH_2CH_2CH_2CH_2COO$, Sdep. 230° (B. **26**, 2574). δ-**Caprolacton** $CH_3CH.CH_2CH_3CH_2COO$, Schmp. 13°, Sdep. 275°. γ-**Aethyl-capro-δ-lacton** $CH_3.CHCH(C_2H_5).CH_2CH_2COO$, Sdep. 254—255° (A. **216**, 127; **268**, 117).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren: Glycolsäure und Milchsäure.

Es sind nur Mercaptancarbonsäuren und Umwandlungsproducte derselben, um die es sich hier handelt, Säuren, die zu-

gleich den Charakter eines Mercaptans besitzen, bekannt. Sie werden in Form unangenehm riechender Oele erhalten, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischen.

1) α-**Mercaptancarbonsäuren:** **Thioglycolsäure** [*Aethanthiolsäure*] $HS.CH_2CO_2H$, entsteht aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat, und aus Thiohydantoïn mit Alkalien (A. **207**, 124). Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid indigoblau. Sie ist eine zweibasische Säure. Ihr **Baryumsalz** $\begin{matrix} COO \\ CH_2S \end{matrix}\!\!>Ba + 3H_2O$ ist sehr schwer löslich. α-**Thiomilchsäure** $CH_3CH(SH)CO_2H$, entsteht aus Brenztraubensäure mit Schwefelwasserstoff.

2) α-**Alkylsulfidcarbonsäuren** entstehen aus α-Halogenfettsäuren und Natriummercaptiden.

3) α-**Mercaptalcarbonsäuren** entstehen aus α-Thiosäuren und Aldehyden. **Aethyliden-dithioglycolsäure** $CH_3CH:(SCH_2.COOH)_2$, Schmp. 107°.

4) α-**Mercaptolcarbonsäuren** aus α-Thiosäuren und Ketonen bei Gegenwart von Chlorzink oder HCl. **Dimethylmethylen-dithioglycolsäue** $(CH_3)_2C:(SCH_2COOH)_2$, Schmp. 126—127°.

5) α-**Sulfiddicarbonsäuren** entstehen aus α-Halogenfettsäuren mit K_2S. **Thiodiglycolsäure** $S(CH_2CO_2H)_2$, Schmp. 129°, entspricht in der Zusammensetzung der Diglycolsäure (S. 333) und liefert unter denselben Bedingungen ein cyclisches Anhydrid, das gleichzeitig Sulfid und Carbonsäureanhydrid ist. **Thiodiglycolsäureanhydrid** $S\!<\!\begin{matrix} CH_2CO \\ CH_2CO \end{matrix}\!>\!O$, Schmp. 102°, Sdep. 158° (10 mm) (A. **278**, 68). α-**Thiodilactylsäure** $S[CH(CH_3).CO_2H]_2$, Schmp. 125°. γ-**Thiodibuttersäure**, Schmp. 99° (B. **25**, 3040).

6) α-**Disulfiddicarbonsäuren** bilden sich leicht durch Oxydation der α-Mercaptancarbonsäuren an der Luft oder mit Eisenchlorid oder Jod. **Dithiodiglycolsäure** $(SCH_2CO_2H)_2$, Schmp. 100°. α-**Dithiodilactylsäure** $[SCH(CH_3).CO_2H]_2$, Schmp. 141—142°.

Anhang: Als **Amidothiomilchsäure** $CH_3C(SH)(NH_2).CO_2H$ ist wahrscheinlich das sog. **Cysteïn** zu betrachten, das aus Cystin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten wird. Ein in Wasser leicht lösliches Krystallpulver, das durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt wird. An der Luft oxydirt es sich leicht zu Cystin (B. **18**, 258; **19**, 125).

Cystin $C_6H_{12}N_2O_4S_2$, wahrscheinlich Dithio-diamidodimilchsäure $S_2[C(CH_3)(NH_2)CO_2H]_2$ kommt in einigen Harnsteïnen und Harnsedimenten vor. Es krystallisirt in farblosen Blättern, ist in Wasser und Alkohol unlöslich und löst sich in Säuren und Alkalien.

7) **Sulfinoxydcarbonsäuren.** Die freien Verbindungen, z. B. $\begin{matrix} COOH \\ CH_2S(CH_3)_2OH \end{matrix}$ sind unbeständig; unter Wasserabspaltung entstehen cyclische Sulfinsalze, die den cyclischen Ammoniumverbindungen ähnlich constituirt sind und Thetine genannt werden. Der Name, aus Thio und Betaïn zusammengezogen, soll die Analogie dieser Verbindungen mit dem Betaïn zum Ausdruck bringen (B. 7. 695; **25**, 2450; **26**, R. 409):

$\begin{matrix} CO\!-\!O \\ CH_2\!-\!S\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$ Dimethylthetin; $\begin{matrix} COO \\ CH_2N(CH_3)_3 \end{matrix}$ Betain S. 304.

Die Thetine sind schwache Basen, ihre bromwasserstoffsauren Salze entstehen, wenn man Sulfide: Methylsulfid, Aethylsulfid, thiodiglycolsaures Natrium mit α-Halogenfettsäuren: Chloressigsäure, α-Brompropionsäure in Reaction bringt. **Dimethylthetin** $(CH_3)_2S.CH_2.COO$ zerfliesslich. **Dimethylthetindicarbonsäure** $(HO.CO.CH_2)_2S.CH_2.COO$, Schmp. 157—158°.

8) **Sulfone** entstehen durch Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Halogenfettsäureester, sie erinnern an die α-, β-, γ-Ketoncarbonsäuren (S. 362). **Aethylsulfonessigsäure** $C_2H_5SO_2CH_2CO_2H$, **Aethylsulfonpropionsäure** $C_2H_5SO_2CH_2CH_2CO_2H$ (B. **21**, 89, 992). Wie die früher (S. 151, 201, 299) beschriebenen Sulfone entstehen durch Oxydation der entsprechenden Sulfide mit Kaliumpermanganat: **Sulfondiessigsäure** $O_2S(CH_2CO_2H)_2$, Schmp. 182°, **α-Sulfondipropionsäure** $O_2S[CH(CH_3).CO_2H]_2$, Schmp. 155—156° B. **18**, 3241). Die Sulfondiessigsäure verhält sich in mancher Hinsicht ähnlich wie Acetessigester.

9) **α-Sulfosäurecarbonsäuren.** Die Sulfosäuren der Fettsäuren entstehen auf ähnliche Weise wie die Alkylsulfosäuren. 1) Durch Einwirkung von SO_3 auf Fettsäuren, oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Nitrile oder Amide der Fettsäuren. 2) Durch Erhitzen der Salze von α-Monohalogenfettsäuren mit Alkalisulfiten. 3) Durch Addition von Alkalisulfiten an ungesättigte Säuren (B. **18**, 483). 4) Durch Oxydation der den Oxysäuren entsprechenden Thiosäuren mittelst Salpetersäure. 5) Durch Oxydation der Glycolsulfosäuren wie Isäthionsäure mit Salpetersäure.

Diese Sulfosäuren sind zweibasische Säuren, die der Malonsäure $CH_2(COOH)_2$ im chemischen Charakter entsprechen. Die Sulfogruppe wird bereits beim Kochen mit Alkalien durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 151, 299). **Sulfoessigsäure** $CH_2(SO_3H)CO_2H + 1^1/_2H_2O$, Schmp. 75°. **Sulfoessigsäuredichlorid** $CH_2(SO_2Cl)(COCl)$, Sdep. 130—135° (150 mm), geht durch Reduction in Thioglycolsäure über. **Sulfoessigsäurediaethylester** $CH_2(SO_3C_2H_5)(CO_2C_2H_5)$, nicht unzersetzt flüchtig. In demselben können ähnlich wie im Acetessigester (S. 366) und im Malonsäureester (s. d.), die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe durch Alkyle ersetzt werden (B. **21**, 1550).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren.

Von den α-Alkoholsäuren leiten sich folgende Klassen stickstoffhaltiger Verbindungen ab: 1. Oxysäureamide. 2. Oxysäurenitrile. 3. Hydroxylaminfettsäuren. 4. Nitrocarbonsäuren. 5. Amidocarbonsäuren, Anilidosäuren, Hydrazidosäuren, Amidoxylsäuren.

Unter den α-Amidofettsäuren finden sich mehrere im Thierkörper, welche daher physiologisch wichtig sind, vor allen das Glycocoll oder die Amidoessigsäure und einige Abkömmlinge, sowie die Leucine.

1. Oxysäureamide.

Die α-Oxysäureamide entstehen 1) durch Behandlung a) der Alkylester und b) der cyclischen Doppelester, der Lactide, mit Ammoniak

2) Aus den α-Oxysäurenitrilen durch Aufnahme von Wasser bei Gegenwart einer Mineralsäure, besonders concentrirter Schwefelsäure. Sie verhalten sich ähnlich wie die Fettsäureamide.

Glycolsäureamid $HO.CH_2CONH_2$, Schmp. 120°, entsteht aus Polyglycolid (S. 334) und auch durch Erhitzen von tartronsaurem Ammonium auf 150°. Es besitzt einen süsslichen Geschmack. **Milchsäureamid** $CH_3CH(OH).CONH_2$, Schmp. 74°. **α-Oxycaprylsäureamid** $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CONH_2$, Schmp. 150° (A. **177**, 108).

Von der Diglycolsäure leiten sich zwei Amide und ein cyclisches Imid ab: **Diglycolaminsäure** $NH_2CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, Schmp. 135°. **Diglycolsäureamid** $O(CH_2CONH_2)_2$, zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und **Diglycolsäureimid** $O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2-CO\diagdown}{\diagdown CH_2-CO\diagup}NH$, Schmp. 142°, das sich den Imiden der Dicarbonsäuren, wie dem *Succinimid* (s. d.) und dem n-*Glutarsäureimid* ähnlich verhält.

Als γ-Oxysäureamide werden die leicht zersetzlichen Additionsproducte von Ammoniak (A. **256**, 147) an γ-Lactone aufgefasst, für die andrerseits (A. **259**, 143) eine dem Aldehydammoniak ähnliche Constitution befürwortet wird. Für das Additionsproduct von Ammoniak an γ-Valerolacton stehen sich folgende Formeln gegenüber:

$$\underset{OH}{CH_3CH}.CH_2CH_2.CONH_2 \quad \text{oder} \quad \underset{O\text{———————}}{CH_3.CH}.CH_2CH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown OH}$$

2. Oxysäurenitrile.

Die Nitrile der α-Oxysäuren sind die Additionsproducte der Blausäure an Aldehyde und Ketone und zwar liefern:

die *Aldehyde*: Nitrile secundärer Oxysäuren mit Ausnahme des Formaldehydes, der das Nitril einer primären Oxysäure, der Glycolsäure ergibt;

die *Ketone*: Nitrile tertiärer Oxysäuren:

$$CH_3CH{:}O + CNH = CH_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CN}{\diagdown OH} \text{ Nitril der Milchsäure (S. 329).}$$

$$(CH_3)_2C{:}O + CNH = (CH_3)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CN}{\diagdown OH} \text{ Nitril der Acetonsäure (S. 331).}$$

Man bezeichnet diese Nitrile der α-Oxysäuren als Cyanhydrine der nicht existenzfähigen zweisäurigen Alkohole oder Glycole, als deren Anhydride die Aldehyde und Ketone aufgefasst werden können (S. 185).

Die wasserfreien Verbindungen sieden zum Theil unzersetzt, manche zerfallen beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung, auch durch Alkalien werden sie in ihre Generatoren gespalten. Dagegen nehmen die Nitrile der α-Oxysäuren unter dem Einfluss von Mineralsäuren: Salzsäure und Schwefelsäure zunächst ein Molecül Wasser auf und gehen in α-Oxysäureamide (s. oben) über, dann ein zweites Molecül Wasser, wodurch die Ammoniumsalze der α-Oxysäuren entstehen, die sofort durch die Mineralsäuren zerlegt werden (S. 260).

Aldehydcyanhydrine: Glycolsäurenitril [*Aethanolnitril*] $HO.CH_2CN$, siedet bei 183° unter geringer Zers., Sdep. 119° (24 mm) (B. **23**, R. 385). Aethylidenmilchsäurenitril, *Aldehydcyanhydrin* $CH_3CH(OH).CN$, siedet bei 182—183° unter Zers. α-Oxyisovaleriansäurenitril $(CH_3)_2CH.CH(OH)CN$, zerfällt bei 135°. α-Oxycaprylsäurenitril, *Oenantholhydrocyanid* $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CN$.

Halogensubstituirte Aldehydcyanhydrine (A. **179**, 73): Chloralcyanhydrin $CCl_3CH(OH)CN$, Schmp. 61°, siedet unter Zersetzung bei 215 bis 230°. Tribrommilchsäurenitril $CBr_3CH(OH)CN$. Trichlorvalerolactinsäurenitril $CH_3CCl_2.CHCl.CH(OH)CN$, Schmp. 102—103°.

Ketoncyanhydrine: α-Oxyisobuttersäurenitril $(CH_3)_2C(OH)CN$, Sdep. 120°. Methylaethyl-glycolsäurenitril $(C_2H_5)(CH_3).C(OH)CN$ (A. **204**, 18). Diaethyloxalsäurenitril, *Diaethylglycolsäurenitril* $(C_2H_5)_2C(OH)CN$ (B. **14**, 1974).

Aus den Halogenglycolhydrinen (S. 296) sind mit Cyankalium Nitrile von Oxysäuren erhalten worden. Aethylencyanhydrin, *β-Milchsäurenitril* $HOCH_2CH_2CN$, Sdep. 220°, entsteht auch aus Aethylenoxyd und Blausäure. In vielen Fällen sind die Nitrile der Oxysäuren nicht herausgearbeitet, sondern entweder sofort in die Oxysäuren umgewandelt, oder in den Kreis anderer Reactionen eingeführt worden.

3. **Hydroxylaminessigsäure** $NH_2O.CH_2CO_2H$, wurde in Form ihres bei 148° schmelzenden Chlorhydrates aus *Aethylbenzhydroximessigsäure* $C_6H_5C(OC_2H_5):NOCH_2CO_2H$ gewonnen (B. **26**, 1569) neben Benzoësäureester.

4. Nitrofettsäuren.

α-Nitrofettsäuren. Die Nitroessigsäure ist nur in Form ihres Aethylesters bekannt. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Kaliumchloracetat zerfällt das zuerst entstehende nitroessigsaure Kalium in Nitromethan (S. 155) und Monokaliumcarbonat:

$$CH_2Cl.COOK + NO_2K = CH_2NO_2.COOK + KCl.$$
$$CH_2NO_2COOK + H_2O = CH_3NO_2 + CO_3KH.$$

Nitroessigsäureaethylester. $NO_2CH_2.CO_2C_2H_5$, Sdep. 151—152°, fast unzersetzt destillirbar, entsteht aus Bromessigester und Silbernitrit und geht mit Zinn und Salzsäure in Amidoessigsäure über.

β-Nitrofettsäuren: β-Nitropropionsäure $NO_2CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 66 bis 67°, aus β-Jodpropionsäure mit Silbernitrit. Aethylester, siedet von 161 bis 165°. β-Nitro-isovaleriansäure $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CO_2H$, entsteht neben *Dinitropropan* $(CH_3)_2C(NO_2)_2$, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure (B. **15**. 2324).

5. Amidofettsäuren.

In den Amidosäuren ist das alkoholische Hydroxyl der zweiwerthigen Säuren durch die Amidgruppe NH_2 vertreten:

$CH_2.OH$	$CH_2.NH_2$
$\dot{C}O.OH$	$\dot{C}O.OH$
Glycolsäure	Glycolaminsäure.

Einfacher können sie auch als Amidoderivate der einbasischen Fettsäuren aufgefasst werden, entstanden durch Vertretung von einem Atom Wasserstoff der letzteren durch die Amidogruppe:

$$\begin{matrix} CH_3 & & CH_2.NH_2 \\ \dot{C}O.OH & & \dot{O}O.CH \end{matrix}$$

Essigsäure Amidoessigsäure.

Sie werden daher gewöhnlich als Amidofettsäuren bezeichnet. Von den isomeren Oxysäureamiden unterscheiden sie sich wesentlich durch die feste Bindung der Amidogruppe, welche beim Kochen mit Alkalien nicht abgespalten werden kann, ähnlich wie in den Aminen. Mehrere dieser Amidosäuren finden sich im Pflanzen- und Thierkörper, für deren Lebensprocess sie von Bedeutung sind. Sie können aus den Eiweissstoffen durch deren Spaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser erhalten werden. Nach ihren wichtigsten Vertretern bezeichnet man sie auch als Alanine oder Glycocolle.

Bildungsweisen. 1) Umwandlung der Monohalogenfettsäuren beim Erhitzen mit Ammoniak, ähnlich wie aus den Alkylhaloïden die Amine gebildet werden (S. 161). Aus Chloressigsäure entstehen:

$$N\begin{cases} CH_2COOH \\ H \\ H \end{cases} \qquad N\begin{cases} CH_2COOH \\ CH_2COOH \\ H \end{cases} \qquad N\begin{cases} CH_2COOH \\ CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{cases}$$

Amidoessigsäure Diglycolamidsäure Triglycolamidsäure.

2) Auch bei der Einwirkung von Halogenfettsäuren auf Ammoniak kann man sich des Phtalimids als Vermittler bedienen, auf dessen Kaliumverbindung man den Halogenfettsäureester einwirken lässt und durch Salzsäure bei 200° die Amidofettsäure abspaltet:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\searrow \\ [2]CO\nearrow\end{cases}NK \xrightarrow{ClCH_2COOC_2H_5} C_6H_4\begin{cases}CO\searrow \\ CO\nearrow\end{cases}N\overset{CO_2C_2H_5}{\underset{\searrow CH_2}{|}} \xrightarrow[2H_2O]{HCl} \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}H_2NH_2HCl \end{matrix}$$

Phtalimidkalium Phtalylglycocollester.

3) Reduction der *Nitro-* und *Isonitroso-säuren* (S. 345, 362, 365) mittelst nascirendem Wasserstoff aus Salzsäure mit Zink:

$$CH_2NO_2.COOC_2H_5 \xrightarrow{4H} CH_2NH_2.COOH$$

Nitroessigsäureester Amidoessigsäure.

$$CH_3.C:(NOH).COOH \xrightarrow{4H} CH_3.CH(NH_2)COOH$$

α-Oximidobrenztraubensäure Alanin, α-Amidopropionsäure.

4) Umwandlung der Cyanfettsäuren (s. d.) mittelst nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder beim Erhitzen mit HJ Säure), ähnlich wie die Amine aus den Alkylcyaniden entstehen (S. 263):

$$CN.CO.OH + 4H = CH_2(NH_2).CO_2H$$

Cyanameisensäure Amidoessigsäure.

Durch diese Reaction werden die Amidofettsäuren mit den Fettsäuren, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten, und mit den Dicarbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl verknüpft, deren Halbnitrile die Cyanfettsäuren darstellen.

5) Man stellt aus den Cyanwasserstoffadditionsproducten der Aldehyde und Ketone durch Einwirkung der berechneten Menge von Ammoniak in alkoholischer Lösung die Nitrile der α-Amidosäuren dar und aus diesen mittelst Salzsäure die α-Amidosäuren in Form ihrer Chlorhydrate (B. **13**, 381; **14**, 1965):

$$CH_3CHO \xrightarrow{CHN} CH_3CH{<}^{CN}_{OH} \xrightarrow{NH_3} CH_3CH{<}^{CN}_{NH_2} \xrightarrow{HCl} CH_3CH{<}^{CO_2H}_{NH_2}$$

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{CHN} (CH_3)_2C{<}^{CN}_{OH} \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_2C{<}^{CN}_{NH_2} \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2C{<}^{CO_2H}_{NH_2}.$$

6) Synthetisch erhält man Nitrile von α-Amidosäuren auch a) aus Aldehydammoniaken mit Blausäure, b) aus Aldehyden mit Cyanammonium (B. **14**, 2686):

$$CH_3CH{<}^{OH}_{NH_2} \xrightarrow{CNH} CH_3CH{<}^{CN}_{CH_2} \xrightarrow[2H_2O]{HCl} CH_3CH{<}^{CO_2H}_{NH_2HCl}$$

$$CH_3CHO \xrightarrow{CNNH_4} CH_3CH{<}^{CN}_{NH_2} \xrightarrow[2H_2O]{HCl} CH_3CH{<}^{CO_2H}_{NH_2.HCl}.$$

In derselben Weise lagert sich Blausäure an Oxime (B. **25**, 2070), an die Hydrazone und die sog. Schiff'schen Basen an, wodurch Nitrile entstehen (B. **25**, 2020).

Während man nach den Bildungsweisen 5 und 6 nur α-Amidofettsäuren gewinnen kann, können die anderen Bildungsweisen dazu dienen auch β-, γ-, δ-Amidofettsäuren zu bereiten, welche ferner entstehen:

7) Durch Addition von NH_3 an Olefinmonocarbonsäuren, sowie 8a) durch Oxydation von Amidoketonen wie Diacetonamin (S. 215), und 8b) bei der Spaltung cyclischer Imide von Glycolen durch Oxydation, s. *Piperidin.*

Eigenschaften: Die Amidosäuren sind krystallinische Körper von meist süsslichem Geschmack, die sich in Wasser leicht lösen; in Alkohol und Aether sind sie meist unlöslich.

Constitution: Da die Amidosäuren eine Carboxyl- und eine Amidogruppe enthalten, so sind sie zugleich Säuren und Basen. Da aber die Carboxyl- und die Amidogruppe sich gegenseitig neutralisiren, so sind die Amidosäuren neutral reagirende Körper, und man kann annehmen, dass beide Gruppen sich miteinander verbinden, wodurch ein cyclisches Ammoniumsalz entsteht:

$$CH_3CH{<}^{COOH}_{NH_2} = CH_3CH{<}^{COO}_{NH_3}$$

Es spricht hierfür die Existenz und Bildungsweise des *Trimethyl-*

glycocolls oder *Betaïns* (v. S. 351). Bei der Bildung der Salze findet dann wieder eine Trennung der beiden Gruppen statt.

Verhalten. Die Amidosäuren bilden sowohl 1) mit Metalloxyden Metallsalze, als auch 2) mit Säuren Ammoniumsalze.

3) Wie durch Metalle kann der Wasserstoff der Carboxylgruppe auch durch Alkoholradicale unter Bildung von Estern vertreten werden, die jedoch nur wenig beständig sind. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. 4) Man gewinnt die Säurederivate durch Einwirkung der Säurechloride auf die Amidosäuren oder ihre Ester:

$$CH_2{<}^{NH_2}_{CO_2H} + C_2H_3OCl = \underset{\text{Acetylamidoessigsäure}}{CH_2{<}^{NH.C_2H_3O}_{CO_2H}} + HCl;$$

5) die Alkoholderivate entstehen aus den substituirten Fettsäuren bei der Einwirkung der Amine:

$$CH_2Cl.CO_2H + NH(CH_3)_2 = \underset{\text{Dimethylglycocoll.}}{CH_2{<}^{N(CH_3)_2}_{CO_2H}} + HCl$$

6) Durch fortgesetzte Methylirung kann aus den Amidosäuren die Amidgruppe abgespalten werden, wobei ungesättigte Säuren gebildet werden; so entsteht aus α-Amidopropionsäure: Acrylsäure, aus α-Amidobuttersäure: gew. Crotonsäure (B. **21**, R. 86), aus α-Amido-n-valeriansäure: Propylidenessigsäure (B. **26**, R. 937).

7) Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° tauschen die Amidosäuren die Amidogruppe gegen Wasserstoff aus und gehen in Fettsäuren über (B. **24**, R. 900).

Beim Kochen mit Alkalien werden sie nicht verändert; 8) beim Schmelzen aber zerfallen sie in Salze der Fettsäuren und in Ammoniak oder Amine. 9) Bei der trockenen Destillation (namentlich mit Baryt) werden sie in Amine und Kohlendioxyd zerlegt:

$$CH_3.CH{<}^{NH_2}_{CO_2H} = \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3.CH_2.NH_2} + CO_2$$

10) Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden die Amidosäuren in Oxysäuren übergeführt:

$$CH_2{<}^{NH_2}_{CO_2H} + NO_2H = \underset{\text{Glycolsäure.}}{CH_2{<}^{OH}_{CO_2H}} + N_2 + H_2O$$

11) Die HCl Salze der Amidosäureester bilden bei der Einwirkung von Kaliumnitrit Diazofettsäureester (S. 361, 365), deren Entstehung zum Nachweis selbst geringer Mengen von Amidosäuren dienen kann (B. **17**, 959). Mit Eisenchlorid geben alle Amidosäuren rothe Färbungen, die durch Säuren aufgehoben werden.

Characteristisch für die α-Amidofettsäuren ist, dass sie beim Austritt von Wasser den cyclischen Doppelestern der α-Oxysäuren oder Lactiden (S. 334) entsprechende cyclische Doppelsäureamide liefern:

$$\underset{\text{Glycolid}}{O{<}^{CH_2\,CO}_{CO.CH_2}{>}O} \qquad \underset{\text{Glycocollanhydrid.}}{NH{<}^{CH_2\,CO}_{CO.CH_2}{>}NH}$$

Die γ- und δ-Amidosäuren vermögen dagegen cyclische einfache Säureamide, die sog. γ- und δ-Lactame zu bilden, die den γ- und δ-Lactonen den cyclischen, einfachen Estern der γ- und δ-Oxysäuren entsprechen:

$$\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>O \qquad \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>NH$$

Butyrolacton — γ-Butyrolactam, Pyrrolidon

$$CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>O \qquad CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}\!\!>NH$$

δ-Valerolacton — δ-Valerolactam, α-Oxopiperidin.

α-Amidosäuren.

Glycocoll, *Glycin*, *Leimsüss*, *Amidoessigsäure* [*Aminoaethansäure*] $\begin{matrix} COOH \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} COO \\ CH_2NH_3 \end{matrix}$, Schmp. 232—236°, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen (S. 346): 1) Aus Chloressigsäure mit Ammoniak neben Di- und Triglycolamidsäure, oder durch Erhitzen mit trockenem Ammoniumcarbonat (B. **16**, 2827). 2) Aus Phtalylglycocolläther (B. **22**, 426). Durch Reduction 3) von Nitroessigsäureester, 4) von Cyanameisensäure. 5) Aus Formaldehyd, Blausäure und Salzsäure. Zur Darstellung von Glycocoll dienen die Bildungsweisen 2 und 5, oder die Spaltung von *Hippursäure* s. unten.

Bemerkenswerth ist ferner die Entstehung von Glycocoll, 6) beim Einleiten von Cyangas in kochende Jodwasserstoffsäure:

$$\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix} + 2H_2O + 4H = \begin{matrix} COOH \\ CH_2NH_2 \end{matrix} + NH_3$$

und 7) durch Einwirkung von Cyanammonium und Schwefelsäure auf Glyoxal, indem letzteres wahrscheinlich zunächst Formaldehyd bildet (B. **15**, 3087).

Geschichte und Vorkommen. Das Glycocoll wurde zuerst 1820 von Braconnot durch Spaltung von Leim mit kochender Schwefelsäure erhalten. Seinen Namen verdankt es dieser Bildungsweise und seinem süssen Geschmack: γλυκύς süss, κόλλα Leim. 1846 zeigte Dessaignes, dass Glycocoll als Spaltungsproduct der Hippursäure beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht:

$$\begin{matrix} COOH \\ CH_2NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O + HCl = \begin{matrix} COOH \\ CH_2NH_2HCl \end{matrix} + C_6H_5COOH$$

Hippursäure Benzoylglycocoll — Glycocollchlorhydrat — Benzoësäure.

Strecker fand 1848, dass das Glycocoll auch bei der analogen Spaltung der in der Galle vorkommenden Glycocholsäure auftritt, vgl. *Taurin* S. 300:

$$\begin{matrix} COOH \\ \dot{C}H_2NH.C_{24}H_{39}O_4 \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} COOK \\ \dot{C}H_2NH_2 \end{matrix} + C_{24}H_{39}O_5K$$

Glycocholsäure — amidoessigsaures Kalium — cholsaures Kalium.

Künstlich stellten Perkin und Duppa 1858 zuerst das Glycocoll durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure dar.

Eigenschaften. Das Glycocoll krystallisirt in grossen, rhombischen Säulen, die in 4 Th. kaltem Wasser löslich sind. Es besitzt einen süsslichen Geschmack und zersetzt sich beim Schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt das Glycocoll eine intensiv rothe Färbung, die durch Säuren aufgehoben, durch Ammoniak aber wiederhergestellt wird.

Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt es in *Methylamin* und CO_2; durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht *Glycolsäure*, welche ihren Namen dieser Bildungsweise verdankt.

1) Metallsalze: Die wässerige Lösung des Glycocolls löst viele Metalloxyde zu Salzen. Besonders charakteristisch ist das Kupfersalz $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, das aus der heissen Lösung von Kupferoxyd in Glycocoll in dunkelblauen Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz $C_2H_4NO_2Ag$ krystallisirt über Schwefelsäure. Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen, wie $C_2H_5NO_2.NO_3K$, $C_2H_5NO_2.NO_3Ag$, sind meist krystallinisch.

2) Ammoniumsalze: Mit Salzsäure bildet Glycocoll die Verbindungen: $C_2H_5NO_2.HCl$ und $2(C_2H_5NO_2).HCl$; die erste entsteht bei überschüssiger Salzsäure und krystallisirt in langen Prismen. Das salpetersaure Salz $C_2H_5NO_2.HNO_3$ bildet grosse Prismen.

3) Ester: Die Ester des Glycocolls beanspruchen eine besondere Bedeutung, als Ausgangsmaterial für die Diazoessigester (S. 361). **Amidoessigsäure-aethylester** $NH_2.CH_2.COOC_2H_5$, Sdep. 149°, bildet ein nach Cacao riechendes Oel, s. *Glycinanhydrid* oder **Diglycoldiimid**. Sein Chlorhydrat $HCl.NH_2.CH_2.COOC_2H_5$, Schmp. 144°, entsteht durch Einleiten von HCl Gas in ein Gemenge von Glycocoll und Alkohol (B. **21**, R. 253). Mit Silbernitrit entsteht das salpetrigsaure Salz $NOOH.NH_2COOC_2H_5$, das leicht quantitativ in **Diazoessigester** $CH:N_2CO_2C_2H_5$ übergeht.

Amid: **Glycocollamid**, *Amidoessigsäureamid* $NH_2.CH_2.CONH_2$, entsteht durch Erwärmen von Glycocoll mit alkoholischem Ammoniak auf 160°. Eine weisse Masse, in Wasser leicht löslich, die stark alkalisch reagirt. Das HClSalz entsteht auch durch Erhitzen von Chloressigsäureester mit alkoh. Ammoniak auf 70°.

Methylglycocoll, *Sarkosin* $\begin{matrix} COOH \\ \dot{C}H_2NHCH_3 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} COO \\ \dot{C}H_2\dot{N}H_2CH_3 \end{matrix}$ wurde von Liebig 1847 als Zersetzungsproduct des in der Fleischbrühe enthaltenen Kreatins zuerst erhalten — der Name ist von σάρξ Fleisch abgeleitet — und 1862 von Volhard aus Chloressigsäure und Methylamin synthetisch dargestellt. Aus *Kreatin oder Methylglycocyamin* $\begin{matrix} CO_2H \quad\quad NH_2 \\ \dot{C}H_2N(CH_3).\dot{C}{=}NH \end{matrix}$ und aus *Caffeïn* (s. d.), entsteht es

durch Erwärmen mit Barytwasser. Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Schmilzt bei 210—220° unter Zersetzung in CO_2 und Dimethylamin, und Bildung von Methylglycolyl-diimid (S. 353). Mit Säuren bildet es sauer reagirende Salze. Mit Natronkalk geglüht, entwickelt es Methylamin. Mit Chlorcyan bildet Sarkosin: *Methylhydantoïn*, mit Cyanamid: *Kreatin* (s. d.).

Trimethylglycocoll, *Betaïn*, *Oxyneurin*, *Lycin* $\begin{matrix} COO \\ \dot{C}H_2\dot{N}(CH_3)_3 \end{matrix}$ ist bereits (S. 304) im Anschluss an das *Cholin*, aus dem es durch Oxydation entsteht, und an das *Neurin* abgehandelt worden.

Durch Einwirkung von Aethylamin, Diaethylamin und Triaethylamin auf Chloressigsäure hat man die aethylirten Glycocolle: **Aethylglycocoll**, **Diaethylglycocoll** und **Triaethylglycocoll** $\begin{matrix} COO \\ \dot{C}H_2\dot{N}(C_2H_5)_3 \end{matrix}$ in Form ihrer Chlorhydrate erhalten. Das Triaethylglycocoll siedet unter Zersetzung bei 210 bis 220° und ist verschieden von dem Aethylester der **Diaethylamidoessigsäure** $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \dot{C}H_2N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$, Sdep. 177°, der aus amidoessigsaurem Silber und Jodaethyl entsteht (A. **182**, 176). **Phenylhydrazidoessigsäure** $C_6H_5NH.NH.CH_2CO_2H$ entsteht durch vorsichtige Reduction von Phenylhydrazonglyoxylsäure (A. **227**, 354).

Methylenamidoacetonitril $CH_2{=}N.CH_2.CN$ schmilzt bei 129° unt. Zers., entsteht aus Formaldehyd und Cyanammonium (B. **27**, 59).

Acetylglycocoll, *Acetamidoessigsäure*, *Acetursäure* $\begin{matrix} CO_2H \\ \dot{C}H_2NHCO.CH_3 \end{matrix}$ Schmp. 206°, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber und von Acetamid auf Monochloressigsäure. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verhält sich wie eine einbasische Säure (B. **17**, 1664).

Wichtiger sind die später abzuhandelnden, bei dem Glycocoll bereits erwähnten Körper Hippursäure oder Benzoylglycocoll (s. d.) und die Glycocholsäure (s. d.), die ähnlich wie die Acetursäure constituirt sind.

Zu dem Glycocoll stehen die Diglycolamidsäure und die Triglycolamidsäure, die sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure (A. **122**, 269; **145**, 49; **149**, 88) bilden in einem ähnlichen Verhältniss, wie Dioxaethylamin und Trioxaethylamin zu Oxaethylamin:

$NH_2CH_2CO_2H$ Glycocoll	$NH(CH_2COOH)_2$ Diglycolamidsäure	$N(CH_2COOH)_3$ Triglycolamidsäure
$NH_2CH_2CH_2OH$ Oxaethylamin	$NH(CH_2CH_2OH)_2$ Dioxaethylamin	$N(CH_2CH_2OH)_3$ Trioxaethylamin.

Diglycolamidsäure $NH(CH_2COOH)_2$, rhombische Prismen, in Alkohol und Aether unlöslich, bildet mit Basen und Säuren Salze, während die **Triglycolamidsäure** $N(CH_2COOH)_3$ sich nicht mehr mit Säuren zu verbinden vermag.

α-**Amidopropionsäure**, *Alanin* $CH_3CH(NH_2).COOH$ oder $CH_3CH(\dot{N}H_3)C\dot{O}O$ entsteht aus *α*-Chlor- und *α*-Brompropionsäure mittelst Ammoniak,

und aus Aldehydammoniak mit CNH und Salzsäure, sowie aus Aldehyd mit Ammoniumcyanid und Salzsäure (S. 192). Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten harten Nadeln und besitzt einen süsslichen Geschmack. Es löst sich in 5 Th. kalten Wassers, schwieriger in Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen bräunt es sich gegen 237°, schmilzt gegen 255° und sublimirt; theilweise zerfällt es in Aethylamin und Kohlendioxyd, theilweise in Aldehyd, Kohlenoxyd und Ammoniak (B. **25**, 3502). Durch salpetrige Säure wird es in α-Milchsäure übergeführt.

Die isomere β-Amidopropionsäure wird als erste β-Amidocarbonsäure S. 353 abgehandelt.

Höhere homologe α-Amidosäuren sind hauptsächlich nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus α-Halogenfettsäuren und 5) aus den Nitrilen der α-Oxysäuren mit Ammoniak dargestellt werden.

α-Amido-n-buttersäure $CH_3CH_2CH(NH_2).CO_2H$. **α-Amidoisobuttersäure** $(CH_3)_2C(NH_2)CO_2H$ entsteht auch durch Oxydation von Diacetonaminsulfat. **α-Amidovaleriansäure** $CH_3(CH_2)_2CH(NH_2)CO_2H$, entsteht auch durch Oxydation von Benzoylconiin (B. **19**, 500).

α-Amidoisovaleriansäure, *Butalanin* $(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO_2H$ findet sich in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen.

α-Amidocapronsäuren, Leucine. Verschiedene α-Amidocapronsäuren werden unter dem Namen **Leucin** beschrieben. Es findet sich Leucin (von λευκός weissschimmernd, dem Aussehen der schuppigen Krystalle abgeleitet) in verschiedenen thierischen Säften und sein Vorkommen ist physiologisch sehr wichtig. Namentlich findet es sich in der Bauchspeicheldrüse, in der Milz, dem Pankreas, den Lymphdrüsen, bei Typhus tritt es in der Leber auf. Es bildet sich aus den Eiweisskörpern beim Verwesen oder beim Kochen mit Alkoholen und Säuren. Man bereitet das thierische Leucin durch Erhitzen von Horn, oder dem getrockneten Nackenband des Ochsen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100°. Es liefert, wie Strecker 1848 zeigte, bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine bei 73° schmelzende Oxycapronsäure, vielleicht α-Oxy-n-capronsäure: Leucinsäure (S. 332).

Das thierische Leucin krystallisirt in glänzenden Krystallblättchen, die sich fettig anfühlen, schmilzt bei 170° und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt, rasch erhitzt zerfällt es in Amylamin und CO_2. Es löst sich in 48 Th. Wasser und 800 Th. heissen Alkohols.

Davon verschieden ist pflanzliches Leucin aus Conglutin, der Globulinsubstanz der Lupinen. Dasselbe ist optisch activ und zwar dreht die freie Amidosäure in Lösung links, ihr Chlorhydrat rechts. Durch Erhitzen mit Barythydrat auf 160° wird dieses Leucin optisch inactiv und erweist sich als identisch mit der synthetisch aus *Isovaleraldehyd* $(CH_3)_2CHCH_2.CHO$ dargestellten *α-Amidoisocapronsäure* $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2)COOH$, beide Verbindungen gehen mit salpetriger Säure in die *α-Oxyisocapronsäure* $(CH_3)_2CHCH_2.CH(OH)CO_2H$, Schmp. 54—55° (S. 332).

über. Durch Penicillium glaucum entsteht aus der inactiven α-Amidoisocapronsäure das optisch active Rechts-leucin, die freie Amidosäure dreht in Lösung rechts, das Chlorhydrat links (B. **24**, 669, **26**, 56).

Von der α-Amidoisocapronsäure sind demnach die drei Modificationen bekannt. Das optisch active Leucin lässt sich durch Erhitzen mit Barythydrat auf 160° in das optisch inactive Leucin umwandeln.

α-Amidooenanthsäure $CH_3(CH_2)_4.CH(NH_2)CO_2H$ (B. **8**, 1168). **α-Amidocaprylsäure** $CH_3(CH_2)_5CH(NH_2)CO_2H$ (A. **176**, 344). **α-Amidopalmitinsäure** $CH_3(CH_2)_{13}.CH(NH_2)CO_2H$ (B. **24**, 941). **α-Amidostearinsäure** $CH_3(CH_2)_{15}CH(NH_2)CO_2H$, Schmp. 221—222° (B. **24**, 2395).

Cyclische Doppelsäureamide der α-Amidocarbonsäuren, *αγ-Diacipiperazine*). Wie sich an der Esterbildung zwischen der Carboxylgruppe und der alkoholischen Hydroxylgruppe der α-Oxysäuren zwei Molecüle betheiligen, so auch bei der Amidbildung zwischen der Carboxylgruppe und der Amidogruppe der α-Amidosäuren. Den cyclischen Doppelestern oder Lactiden entsprechen cyclische Doppelsäureamide.

Der Grundkörper, von dem man derartige Verbindungen als Sauerstoffsubstitutionsproducte ableiten kann, ist das *Diaethylendiamin*, *Piperazin* oder *Hexahydropyrazin* S. 307. Daher Namen wie αγ-Diketo-, αγ-Diaci-, αγ-Dioxopiperazine, wobei die vier Kohlenstoffatome des Piperazinrings als α-, β-, γ-, δ-Kohlenstoffatom unterschieden werden:

$$O\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}\rangle O \qquad HN\langle{}^{\overset{\beta}{C}H_2.\overset{\alpha}{C}O}_{\underset{\gamma}{C}O.\underset{\delta}{C}H_2}\rangle NH \qquad HN\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle NH$$

Diglycolid — Diglycolyldiamid, αγ-Diacipiperazin — Diaethylendiamin, Piperazin.

Besonders zahlreich sind die aromatischen Piperazinabkömmlinge (B. **25**, 2941).

Diglycolyldiamid, *Glycinanhydrid*, *αγ-Diacipiperazin* $HN\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}\rangle NH$ bräunt sich bei 245°, schmilzt bei 275°, es entsteht beim Eindampfen von Amidoessigsäureaethylester mit Wasser (B. **28**, 3041).

Diglycolyldimethylamid, *Sarkosinanhydrid* $CH_3N\langle{}^{CH_2CO}_{COCH_2}\rangle NCH_3$, Schmp. 150°, Sdep. 350°, entsteht durch Erhitzen von Sarkosin (B. **17**, 286).

Dilactyldiamid, *Lactimid* $HN\langle{}^{CH(CH_3).CO}_{CO.CH(CH_3)}\rangle NH$, Schmp. 275°, aus Alanin mit HCl Gas bei 180—200° (A. **134**, 372).

β-Amidocarbonsäuren.

Von den wenigen bekannten β-Amidocarbonsäuren leiten sich weder cyclische Doppelsäureamide, wie von den α-Amidocarbonsäuren, noch cyclische einfache Säureamide oder Lactame, wie von den γ- und δ-Amidocarbonsäuren ab.

β-Amidopropionsäure, *β-Alanin* $CH_2(NH_2)CH_2.CO_2H$, schmilzt bei 196° unter Spaltung in Ammoniak und Acrylsäure. Sie ist isomer mit Alanin (S. 351) und entsteht aus β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, aus β-Nitropropionsäure, sowie aus *Succinimid* und *Succinbromimid* mit Brom und

Alkalilauge (B. **26**, R. 935). **β-Amidobuttersäure** $CH_3CH(NH_2)CH_2CO_2H$ (?) durch Erhitzen von Crotonsäure mit Ammoniak (B. **21**, R. 523). **β-Amidoisovaleriansäure** $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2CO_2H$, durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure (S. 345).

γ- und δ-Amidocarbonsäuren.

Die wichtigste Eigenschaft der γ- und δ-Amidocarbonsäuren ist die Fähigkeit, beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser cyclische einfache Säureamide oder Lactame zu bilden die γ-Lactame und die δ-Lactame.

Einige dieser Säuren sind durch Oxydation von Piperidinabkömmlingen erhalten worden (Schotten). Eine allgemeine synthetische Methode wird durch das Phtalimidkalium vermittelt, aus dem zunächst mit Aethylenbromid, beziehungsweise Trimethylenbromid das ω-Bromaethylphtalimid und das ω-Brompropylphtalimid dargestellt werden (Gabriel). Diese Verbindungen werden bekanntlich auch zur Darstellung der Oxalkylamine benutzt (S. 302). Um mit ihrer Hilfe γ- beziehungsweise δ-Amidocarbonsäuren darzustellen, bringt man sie mit Natriummalonsäure- und Natriumalkylmalonsäureester in Doppelzersetzung und spaltet die entstandenen Condensationsproducte durch Erhitzen mit Salzsäure in Phtalsäure, γ- oder δ-Amidocarbonsäurechlorhydrat, CO_2 und C_2H_5OH (B. **24**, 2450):

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CO\end{cases}\!\!>NCH_2CH_2Br \quad \text{ω-Bromaethylphtalimid}$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CO\end{cases}\!\!>N[CH_2]_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [2]CO_2H\end{cases} + \underset{\text{γ-Amidobuttersäure}}{NH_2.[CH_2]_3CO_2H}$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CO\end{cases}\!\!>NCH_2CH_2CH_2Br \quad \text{ω-Brompropylphtalimid}$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CO\end{cases}\!\!>N[CH_2]_3CH(CO_2C_2H_5)$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\ [2]CO_2H\end{cases} + \underset{\text{δ-Amidovaleriansäure.}}{NH_2[CH_2]_4CO_2H}$$

γ-Amidobuttersäure, *Piperidinsäure* $NH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ schmilzt bei 183—184° unter Abspaltung von H_2O, entsteht 1) durch Oxydation von Piperidylurethan $CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2CH_2\\ CH_2CH_2\end{smallmatrix}\!>\!N.CO_2C_2H_5$ mit Salpetersäure (B. **16**, 644). 2) Mittelst Phtalimidkalium entweder a) durch Umsetzung von Bromaethylphtalimid mit Natriummalonsäureester s. o., oder b) durch Umsetzung von ω-Brompropylphtalimid mit Cyankalium und Zersetzung des Phtalyl-γ-amidobuttersäurenitrils (B. **23**, 1772). **γ-Amidovaleriansäure** $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 193°, entsteht durch Reduction der Phenylhydrazinlaevulinsäure mit Natriumamalgam (B. **19**, 2415). Beide γ-Amidosäuren gehen beim Erhitzen in die Lactame über.

δ-Amido-n-valeriansäure, *Homopiperidinsäure* $NH_2(CH_2)_4CO_2H$, Schmp. 158°. Die Benzoylverbindung dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Benzoylpiperidin $CH_2\!<\!\begin{smallmatrix}CH_2CH_2\\ CH_2CH_2\end{smallmatrix}\!>\!NCOC_6H_5$ mit MnO_4K (B. **21**, 2240), die Säure aus Phtalylpropylmalonsäurediaethylester (B. **23**, 1769). Auf die letztere Weise wurden **α-Methyl-δ-amido-n-valeriansäure** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO_2H$, Schmp. 168°; **α-Aethyl-δ-amido-n-valeriansäure** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(C_2H_5)CO_2H$, Schmp. 200—200,5°; **α-Propyl-δ-amido-n-valeriansäure** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(C_3H_7)CO_2H$, Schmp. 186° dargestellt (B. **24**, 2444).

δ-Amido-n-octansäure, *Homoconiinsäure* $C_3H_7.CH(NH_2).CH_2CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 158⁰. Die Benzoylverbindung dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Benzoylconiin mit MnO_4K (B. **19**, 502).

γ- und δ-Lactame: cyclische Amide der γ- und δ-Amidocarbonsäuren.

Diese Verbindungen entstehen aus den γ- und δ-Amidosäuren beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Wasser unter intramolecularer Condensation. Sie entsprechen den γ- und δ-Lactonen, man hat ihnen die Namen γ-Lactame und δ-Lactame gegeben, um dadurch an die Lactone zu erinnern. Es sind cyclische Säureamide. Wie die Lactone mit Alkalilauge in die Salze der Oxysäuren übergehen, so liefern die Lactame beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren Salze der Amidosäuren, aus denen sie durch Erhitzen entstanden.

Ferner stehen die γ- und δ-Lactame zu den Imiden der γ- und δ-Alkylendiamine in einem ähnlichen Verhältniss, wie die Lactone zu den Oxyden der γ- und δ-Glycole (S. 337). Folgende Gegenüberstellung veranschaulicht diese Beziehungen:

$\dot{C}H_2CH_2OH$ / $\dot{C}H_2CH_2OH$ Tetramethylenglycol	$CH_2CH_2NH_2$ / $\dot{C}H_2CH_2NH_2$ Tetramethylendiamin	$CH_2 < \begin{matrix} CH_2CH_2OH \\ CH_2CH_2OH \end{matrix}$ Pentamethylenglycol	$CH_2 < \begin{matrix} CH_2CH_2NH_2 \\ CH_2CH_2NH_2 \end{matrix}$ Pentamethylendiamin
$\begin{matrix} CH_2CH_2 \\ \dot{C}H_2CH_2 \end{matrix} > O$ Tetramethylenoxyd, Tetrahydrofurfuran	$\begin{matrix} CH_2CH_2 \\ \dot{C}H_2CH_2 \end{matrix} > NH$ Tetramethylenimid, Tetrahydropyrrol	$CH_2 < \begin{matrix} CH_2CH_2 \\ CH_2CH_2 \end{matrix} > O$ Pentamethylenoxyd	$CH_2 < \begin{matrix} CH_2CH_2 \\ CH_2CH_2 \end{matrix} > NH$ Pentamethylenimid, Piperidin
$\begin{matrix} CH_2CO \\ \dot{C}H_2CH_2 \end{matrix} > O$ γ-Butyrolacton	$\begin{matrix} CH_2CO \\ \dot{C}H_2CH_2 \end{matrix} > NH$ γ-Butyrolactam, α-Pyrrolidon	$CH_2 < \begin{matrix} CH_2CO \\ CH_2CH_2 \end{matrix} > O$ δ-Valerolacton	$CH_2 < \begin{matrix} CH_2CO \\ CH_2CH_2 \end{matrix} > NH$ δ-Valerolactam, α-Oxypiperidin, α-Piperidon.

γ-**Lactame**: **γ-Butyrolactam**, *α-Pyrrolidon* $\begin{matrix} CH_2CO \\ \dot{C}H_2CH_2 \end{matrix} > NH$, Schmp. 25 bis 28⁰, Sdep. 245⁰, verbindet sich mit Wasser zu einem bei 35⁰ schmelzendem Hydrat $C_4H_7ON + H_2O$. **γ-Valerolactam**, *δ-Methylpyrrolidon* $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH(CH_3) \\ \dot{C}H_2\text{———}CO \end{matrix} > NH$, Schmp. 37⁰, unzersetzt destillirbar, geht durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol in *α-Methylpyrrolidin* über (S. 308). (B. **22**, 1860, 3338, 2364; **23**, 708).

δ-Lactame: **δ-Valerolactam**, *α-Ketopiperidin*, *α-Oxopiperidin*, *α-Piperidon* $CH_2 < \begin{matrix} CH_2CO \\ CH_2CH_2 \end{matrix} > NH$, Schmp. 39—40⁰, Sdep. 256⁰ (B. **21**, 2242).

α-Methyl-δ-valerolactam, *β-Methylpiperidon* $CH_2 < \begin{matrix} CH(CH)_3.CO \\ CH_2 \text{——} CH_2 \end{matrix} > NH$, Schmp.

53,5-55°. **α-Aethyl-δ-valerolactam**, *β-Aethylpiperidon* $CH_2\begin{matrix}\diagup CH(C_2H_5)CO\diagdown \\ \diagdown CH_2 —— CH_2\diagup\end{matrix}NH$ Schmp. 68°, Sdep. 140—142° (42 mm) (B. **23**, 3694). **α-Propyl-δ-valerolactam**, *β-Propylpiperidon* $CH_2\begin{matrix}\diagup CH(C_3H_7)CO\diagdown \\ \diagdown CH_2 —— CH_2\diagup\end{matrix}NH$, Schmp. 59°, Sdep. 274°. **δ-n-Octanolactam**, *Homoconiinsäurelactam* $CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2.CO\diagdown \\ \diagdown CH_2.CH\diagup\end{matrix}NH \; C_3H_7$, Schmp. 84—85°.

Während die Amidosäuren nicht giftig sind, liegen in ihren γ- und δ-Lactamen strychninähnliche, heftige Rückenmarks- oder Krampfgifte vor. Wir werden den Verbindungen wieder begegnen als Tetrahydropyrrol- und Piperidinabkömmlingen bei den Pyrrolverbindungen und den Pyridinverbindungen.

B. Ungesättigte Oxysäuren, Oxyolefincarbonsäuren.

Als wichtigste ungesättigte Oxysäure hat man die Oxymethylenessigsäure, früher Formylessigsäure genannt, zu betrachten (vgl. Oxymethylenaceton S. 312). **β-Oxyacrylsäure**, *Formylessigsäure, Oxymethylenessigsäure* $HO.CH{=}CH.CO_2H$ (frühere Formel $CHO.CH_2CO_2H$), ihr Ester entsteht durch Condensation von Essigester mit Ameisensäureester mittelst Natrium. Er condensirt sich leicht zu *Trimesinsäureester* $C_6H_3(CO_2C_2H_5)_3$ (B. **21**, 1146). Die Natriumverbindung des β-Oxyacrylsäureesters liefert mit Acetylchlorid ein Acetat $CH(OCOCH_3){=}CH.CO_2C_2H_5$, Sdep. 126° unter 46 mm, das mit Brom in das **Acetat** des **αβ-Dibrom-β-oxypropionsäureesters** $CH_3CO.OCHBr.CHBrCO_2C_2H_5$, Sdep. 153—155° (34 mm) übergeht. Hieraus folgt die Constitution des Acetates (B. **25**, 1040). Mit conc. SO_4H_2 geht die Formylessigsäure in *Cumalinsäure* (s. d.) über. **α-Oxymethylenpropionsäure-**, **Methylformylessigsäureester** $HO.CH{=}C(CH_3)CO_2C_2H_5$, Sdep. 160—162°. **Acetat**, Sdep. 132° (48 mm). **β-Oxyisocrotonsäure** $CH_3.C(OH){=}CHCO_2H$, ist in Form ihrer Ester durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf β-Chlorisocrotonsäure erhalten worden: **β-Methoxy-isocrotonsäure** $CH_3C(OCH_3){=}CH CO_2H$, Schmp. 128,5°. **β-Aethoxy-isocrotonsäure-aethylester** $CH_3C(OC_2H_5){=}CH.CO_2C_2H_5$, Schmp. 30°, Sdep. 195° (A. **219**, 328; **249**, 324). Derselbe Ester entsteht, wenn man auf ein Gemisch von Acetessigester und Orthoameisenester Acetylchlorid einwirken lässt (B. **26**, 2729).

β-Oxycrotonsäurederivate entstehen aus Natriumacetessigester beim Behandeln mit $Cl.COOC_2H_5$, CH_3COCl und C_6H_5COCl; als Hauptproduct der Reaction: **β-Carbaethoxyl-oxycrotonsäureester** $CH_3.C(OCO_2C_2H_5){=}CH CO_2C_2H_5$, Sdep. 131° (14 mm) (B. **25**, 1760). **β-Acetyl-oxycrotonsäureester** $CH_3.C(OCOCH_3){=}CH.CO_2C_2H_5$, Sdep. 98° (12 mm). **β-Benzoyl-oxycrotonsäureester** $CH_3.C(OCOC_6H_5){=}CHCO_2C_2H_5$, Schmp. 43°. Im Gegensatz zu den neben ihnen entstehenden Isomeren, bei denen die drei Säureradicale an dem α-Kohlenstoffatom stehen, lösen sich die β-Oxycrotonsäureester nicht in Alkalien. Sie werden durch Alkoholate in Acetessigester zurückverwandelt und addiren bei niederer Temperatur Brom. Ihre Bildung aus Natriumacetessigester spricht für die Formel $CH_3.C(ONa) = CH.CO_2C_2H_5$ (S. 367).

Von ungesättigten γ- und δ-Oxysäuren sind die Lactone bekannt, von denen einige durch Destillation von γ-Ketonsäuren erhalten wurden. Aus Laevulinsäure und Acetyllaevulinsäure (S. 373, 374) entstehen:

α-Angelicalacton $CH_3\overline{C{=}CH.CH_2COO}$, Schmp. 18°, Sdep. 167°. **β-Angelicalacton** $CH_2{:}\overline{C.CH_2CH_2.COO}$, Sdep. 83—84° (25 mm), wandelt sich bei

der Destillation unter gewöhnlichem Druck in α-Angelicalacton allmählich um.

Parasorbinsäure oder **Sorbinöl** $CH_3.CH_2CH.CH=CH.COO$ oder $CH_3CH.CH_2CH=CH.COO$, Sdep. 221°, findet sich im Saft der reifen und unreifen Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) neben Aepfelsäure. Sie ist optisch activ: [α]j = + 40,8, und wirkt energisch emetisch. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Salzsäure geht sie in Sorbinsäure (S. 284) über (B. **27**, 344).

Aus Mesitonsäure (S. 375) entsteht das **α-Dimethyl-α-angelicalacton**, Schmp. 24°, Sdep. 167°.

Ungesättigte δ-Lactone sind aus der *Cumalinsäure* (s. d.) und der *Isodehydracetsäure* (s. d.) durch Abspaltung von CO_2 erhalten worden.

Cumalin $CH=CH_CH=CH.COO$, Schmp. +5°, Sdep. 120° (30 mm), riecht cumarinartig (A. **264**, 293).

Mesitenlacton, *βδ-Dimethylcumalin* $CH_3C=CH_C(CH_3)=CH.COO$, Schmp. 51,5°, Sdep. 245°. Durch Erhitzen mit NH_3 geht es in das entsprechende Lactam, das sog. Pseudolutidostyril, *Mesitenlactam* (S. 358) über.

Ungesättigte Amidosäuren und Hydrazidosäuren.

Ester ungesättigter β-Amidosäuren entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak, sowie von primären und secundären Aminen (B. **18**, 619; **25**, 777) auf Acetessigester und Monoalkylacetessigester.

β-Amidocrotonsäureester $CH_3C(NH_2)=CH.CO_2C_2H_5$, Schmp. 34°, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester und geht beim Behandeln mit wässeriger Salzsäure wieder in Acetessigester über (A. **236**, 292), mit trockener Salzsäure entsteht ein Salz, welches sich bei 130° in NH_4Cl und den Ester einer ungesättigten δ-Lactamcarbonsäure der Pseudolutidostyrilcarbonsäure (s. d.) umsezt (B. **20**, 445, A. **259**, 172).

β-Anilidocrotonsäureester $CH_3C(NHC_6H_5)=CHCO_2C_2H_5$, ein dickes Oel, das auf 200° erhitzt zu *γ-Oxychinaldin* (s. d.) und *Phenyllutidoncarbonsäure* condensirt wird (B. **20**, 947, 1398).

Diese ungesättigten β-Amidocrotonsäure-Abkömmlinge zeigen keine Neigung zur Bildung einfacher cyclischer β-Lactame, sondern bei der Condensation entstehen meist unter Mitwirkung zweier Molecüle verwickelter zusammengesetzte Verbindungen. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, sobald man statt des Ammoniaks und der Ammoniakbasen das *Hydrazin* und *Phenylhydrazin* auf Acetessigester einwirken lässt. Die Neigung der primär entstehenden β-Hydrazido-crotonsäure-Abkömmlinge zur Lactambildung unter Abspaltung von Alkohol ist sehr gross. Die so entstehenden Verbindungen hat man Pyrazolonderivate genannt. Wollte man für diejenigen Lactame, bei denen der Lactamstickstoff mit einem zweiten Stickstoffatom verbunden ist, einen besonderen Namen einführen, so könnte man sie als Lactazame bezeichnen. Zu dieser Körperklasse gehört das *Antipyrin* (s. d.).

β-Hydrazidocrotonsäureester spaltet Alkohol ab und geht in das entsprechende Lactazam über:

$$\begin{array}{l} NH\text{---}NH \\ CH_3.C{=}CH_CO. \end{array}$$

β-Phenylhydrazidocrotonsäureester spaltet Alkohol ab und geht in das Lactazam:

$$\begin{array}{l} NH\text{---}NC_6H_5 \\ CH_3.C{=}CH_CO \end{array}$$

über.

β-Phenylmethylhydrazidocrotonsäureester spaltet Alkohol ab und geht in das Lactazam $\begin{matrix} CH_3N\text{———}N\text{–}C_6H_5 \\ CH_3\dot{C}\text{=}CH\text{–}\dot{C}O \end{matrix}$ über, das werthvolle Antipyrin (s. d.) (A. **258**, 267; **260**, 158).

Lactame ungesättigter δ-Amidosäuren.

α-**Pyridon** [*δ-Amino-pentadiënsäurelactam*] $CH\begin{matrix}\nearrow CH\text{–}CO\searrow \\ \searrow CH\text{=}CH\nearrow\end{matrix}NH$, Schmp. 106°, entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Cumalinsäure durch Abspaltung von CO_2 (B. **18**, 317). Es kann in das geruchlose **Aethylimid** $CH\begin{matrix}\nearrow CCH\text{–}CO\searrow \\ \searrow CH\text{—}CH\nearrow\end{matrix}N.C_2H_5$, Sdep. 258°, und in das nach Pyridin riechende *α*-**Aethoxypyridin** $CH\begin{matrix}\nearrow CH\text{–}C(OC_2H_5)\searrow \\ \searrow CH\text{=====}CH\nearrow\end{matrix}N$, Sdep. 156°, übergeführt werden (B. **24**, 3144).

Pseudolutidostyril [3,5]-*Dimethyl-α-pyridon, Mesitenlactam* $CH_3C\begin{matrix}\nearrow CH\text{———}CO\searrow \\ \searrow CH\text{=}C(CH_3)\nearrow\end{matrix}NH$, Schmp. 180°, Sdep. 305°, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton und aus den beiden Monocarbonsäuren dieses Lactams durch Abspaltung von CO_2 (A. **259**, 168).

---

8. Aldehydsäuren.

Als Aldehydsäuren bezeichnet man Verbindungen, welche neben den Eigenschaften einer Carbonsäure zugleich die Eigenschaften eines Aldehydes zeigen. Die einfachste derartige Säure ist die Ameisensäure S. 221, die andrerseits auch als das erste Glied der homologen Reihe der gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren aufgefasst werden kann und sammt ihren Abkömmlingen unter wiederholter Betonung ihres aldehydischen Charakters vor der Essigsäure und ihren höheren Homologen abgehandelt wurde. Die bekannteste Aldehydcarbonsäure, die Verbindung der Aldehydogruppe CHO mit der Carboxylgruppe COOH ist die Glyoxylsäure, eines der Oxydationsproducte des Aethylenglycols.

Glyoxylsäure, *Glyoxalsäure* [*Aethanalsäure*] $(HO)_2CH.CO_2H$, wurde 1856 von Debus unter den Oxydationsproducten des Alkohols mit Salpetersäure aufgefunden. Sie kommt in den unreifen Stachelbeeren vor. Wie das Chloralhydrat als Trichloraethylidenglycol $CCl_3CH(OH)_2$, ist die krystallisirte Glyoxylsäure als das der Aldehydosäure $CHO.CO_2H$ entsprechende Glycol aufzufassen. Von der Dihydroxylformel der Glyoxylsäure leiten sich auch alle Salze ab, man kann sie daher als Dioxyessigsäure bezeichnen. Wie das Chloralhydrat, so verhält sich auch die Glyoxylsäure in vielen Reactionen wie ein wahrer Aldehyd (B. **25**, 3425)

Bildungsweisen. Die Glyoxylsäure entsteht 1) durch Oxydation von Alkohol, Aldehyd und Glycol neben *Glyoxal* (S. 314) und *Glycolsäure* (S. 329); 2) durch Erhitzen von Dichlor- oder Dibromessigsäure auf 230⁰. 3) Durch Kochen von dichloressigsaurem Silber mit Wasser (B. **14**, 578).

Eigenschaften. Sie bildet eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure in rhombischen Prismen, von der Formel $C_2H_4O_4$ (s. o.) krystallisirt. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt destillirbar.

Salze. Ihre Salze sind bei 100⁰ getrocknet nach der Formel $C_2H_3O_4Me$ zusammengesetzt, nur das Ammonsalz scheint die Formel $C_2HO_3NH_4$ zu besitzen. **Calciumglyoxalat** $(C_2H_3O_4)_2Ca + H_2O$ (oder $+2H_2O$) ist schwer löslich (B. **14**, 585).

Verhalten. Die Glyoxylsäure verhält sich wie ein Aldehyd gegen ammoniakalische Silberlösung (S. 189), Alkalidisulfit (S. 190), Hydroxylamin, Phenylhydrazin (B. **17**, 577) Thiophenol und Salzsäure (B. **25**, 3426). Durch Oxydation geht sie in *Oxalsäure* (s. d.), durch Reduction in *Glycolsäure* und *Traubensäure* $CO_2H.CH(OH).CH(OH).COOH$ über. Beim Kochen wird sie in Glycolsäure und Oxalsäure umgewandelt (B. **13**, 1931). Es verläuft die Reaction extramolecular, die sich bei der Umwandlung des Glyoxals unter den gleichen Bedingungen in Glycolsäure intramolecular vollzieht:

$$2\begin{matrix}COOH\\ \vdots\\ CHO\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}COOH\\ \vdots\\ CH_2OH\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\ \vdots\\ COOH\end{matrix}$$

Glyoxylsäure — Glycolsäure — Oxalsäure.

Die gleiche Umsetzung erfolgt beim Zusammenwirken der Glycolsäure mit CNH Säure und Salzsäure.

In den durch Condensation von Ameisenester mit Essigester und Monoalkylessigester erhaltenen Säuren wie **Formylessigsäure** $CHO.CH_2CO_2H$, die man früher für β-Aldehydosäuren hielt, hat man ungesättigte β-Oxysäuren: Oxymethylencarbonsäuren erkannt in der Formylessigsäure: die **Oxymethylenessigsäure** $HO.CH{=}CHCO_2H$. Diese Oxymethylenfettsäuren wurden mit anderen Oxyolefincarbonsäuren bereits im Anschluss an die Oxyparafincarbonsäuren abgehandelt S. 356.

B. Ungesättigte Aldehydosäuren.

In den Einwirkungsproducten von Chlor und Brom auf Brenzschleimsäure (s. d.) der Mucochlorsäure dem Halbaldehyd der Dichlormaleïnsäure $CHO.CCl{=}CCl.CO_2H$, Schmp. 125⁰ und der **Mucobromsäure** $CHO.CBr{=}CBr.CO_2H$, Schmp. 120⁰ (Beilstein, L. Jackson und Hill) liegen wahrscheinlich Substitutionsproducte der bis jetzt nicht bekannten Säure: $CHO.CH{=}CH.CO_2H$ vor. Uebrigens ist für diese Säuren auch folgende Constitutionsformel vorgeschlagen worden: $\begin{matrix}XC.CH\\ \vdots\\ XC.CO\end{matrix}\!\!>\!O\ \ OH$ (A. **239**, 177), nach welcher dieselben als γ-Oxylactone aufzufassen wären (vgl. γ-Ketoncarbonsäuren). **Acetylmucobromsäure** $\begin{matrix}BrC.CHOCO.CH_3\\ \vdots\\ BrC.CO\end{matrix}\!\!>\!O$ Schmp. 50—51⁰.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydosäuren.

Der merkwürdigste stickstoffhaltige Abkömmling der Glyoxylsäure ist die Diazoessigsäure $N_2CH.CO_2H$. Insofern die Diazoessigsäure zwei doppelt miteinander verbundene Stickstoffatome enthält, kann man sie mit den *aromatischen Diazoverbindungen* (s. Diazobenzol) vergleichen. Allein während bei den aromatischen Diazoverbindungen, die der Diazogruppe $-N{=}N-$ verbleibenden Valenzen an zwei Atome gebunden sind, haften sie in der Diazoessigsäure an einem Kohlenstoffatom $\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\!\!>CHCO_2H$. In freiem Zustande, aus ihren Salzen durch Mineralsäuren ausgeschieden, erleidet sie sogleich Zersetzung; in ihren Estern und Amiden ist sie ziemlich beständig.

Die Ester der Diazosäuren entstehen durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die HCl Salze der Amidofettsäureester (S. 350) (Curtius, 1883, B. **16**, 2230):

$$\underset{\text{HCl-Glycocollester}}{HCl.(H_2N)CH_2.CO_2.C_2H_5} + NO_2K = \underset{\text{Diazoessigsäureester.}}{CH(N_2).CO_2.C_2H_5} + KCl + 2H_2O$$

Sie bilden gelbe Flüssigkeiten, von eigenthümlichem Geruch, die sehr flüchtig sind und mit Wasserdampf oder unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden können. In Wasser wenig löslich, mischen sie sich mit Alkohol und Aether. Gleich dem Acetessigester sind sie schwache Säuren, indem der Wasserstoff der CHN_2 Gruppe bei der Einwirkung der Alkoholate durch Alkalimetalle ersetzt werden kann. Durch wässerige Alkalien werden sie allmählich verseift und gelöst, unter Bildung von Salzen $CHN_2.CO_2Me$, die durch Säuren sogleich unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt werden.

Diazoessigsäure-aethylester $CHN_2.CO_2.C_2H_5$, Schmp. —24°, Sdep. 143 bis 144° (120 mm), sp. Gew. 1,073 bei 22°, explodirt heftig durch conc. Schwefelsäure, nicht aber durch Stoss oder Schlag. Durch conc. Ammoniak wird er, gleich allen Säureestern, in das Amid, Diazoacetamid $CHN_2.CO.NH_2$ verwandelt, das bei 114° unter Zersetzung schmilzt.

Durch Reduction geht der Diazoessigester in NH_3 und Glycocoll über. Als Zwischenproduct entsteht die nur in Form ihrer Salze beständige *Hydraziessigsäure* $\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$, die durch Säuren in Hydrazin und *Glyoxylsäure* zerfällt (B. **27**, 775).

Die Diazofettsäureverbindungen sind überaus reactionsfähig, indem sie den Stickstoff abspalten, an dessen Stelle zwei einwerthige Atome oder Radicale treten.

1) Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren entstehen aus den Diazofettsäureestern die Ester der *Oxyfettsäuren* (Glycolsäuren, S. 324):

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = \underset{\text{Glycolsäureester,}}{CH_2(OH).CO_2.C_2H_5} + N_2$$

eine Reaction, die zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs der Diazoverbindungen dienen kann.

2) Beim Kochen mit Alkoholen entstehen *Alkylglycolsäureester*:

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = \underset{\text{Aethylglycolsäureester;}}{CH_2(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5} + N_2$$

zugleich entsteht hierbei in geringer Menge auch Aldehyd.

3) Durch Erhitzen mit organischen Säuren entstehen Säurederivate der *Glycolsäureester*:

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_3O.OH} = \underset{\text{Acetylglycolsäureester.}}{CH_2(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5} + N_2$$

4) Die Halogenwasserstoffsäuren wirken concentrirt schon in der Kälte, unter Bildung von *Halogenfettsäureestern*:

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + HCl = CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + N_2.$$

5) Mit den Halogenen entstehen sofort Ester von *Dihalogenfettsäuren*: $CHN_2.CH_2.C_2H_5 + J_2 = \underset{\text{Dijodessigsäureester.}}{CHJ_2.CO_2.C_2H_5} + N_2$

In gleicher Weise entsteht aus Diazoacetamid $CHN_2.CO.NH_2$ (s. o.) Dijodacetamid $CHJ_2.CO.NH_2$. Die Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Diazofettkörper durch Titriren mit Jod dienen (B. **18**, 1285).

6) Mit Anilin bilden die Diazofettsäureester *Anilidofettsäureester*, wie $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2R$.

7) Durch Reduction (mit Zinkstaub und Eisessig) werden sie in *Amidosäuren* zurückverwandelt; als Zwischenproducte entstehen zunächst die wenig beständigen *Hydrazinfettsäureester* (B. **17**, 957).

8) Mit Aldehyden reagiren die Diazofettsäureester unter Bildung von *Ketonsäureestern*, wie Benzoylessigsäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (B. **18**, 2379).

9) Mit Benzol vereinigt sich Diazoessigester zu einem merkwürdigen, mit dem Phenylessigester $C_6H_5.CH_2CO_2C_2H_5$ isomeren Körper (B. **18**, 2377), dem wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zukommt:

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ CH & | & CH \\ \| & HCX & \| \\ CH & | & CH \\ & CH & \end{array}$$

, wobei X die Gruppe $CO_2C_2H_5$ bedeutet.

10) Mit den Estern ungesättigter Säuren: Acrylsäure, Zimmtsäure, Fumarsäure, bilden die Diazoessigester gut krystallisirende Additionsproducte (B. **26**, R. 281):

$$\underset{\text{Acrylsäureester}}{\begin{array}{l} RO_2C.CH \\ \quad\ \ddot{C}H_2 \end{array}} + \underset{\text{Diazoessigester}}{N_2CH.CO_2R} = \underset{\text{Acrylsäure-Diazoessigsäureester,}}{\begin{array}{c} CH_2\text{—}N{=}N \\ RO_2C.\dot{C}H - \dot{C}H.CO_2R \end{array}}$$

welche beim Erhitzen den Stickstoff quantitativ abspalten und *Trimethylendicarbonsäureester* bilden:

$$\begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ RO_2C.\dot{C}H\diagup \end{array} N_2{:}CH.CO_2R = \underset{\text{Trimethylendicarbonsäureester.}}{\begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ RO_2C\dot{C}H\diagup \end{array} CH.CO_2R}$$

Von den Diazoessigsäureestern aus ist Curtius zu dem Diamid oder Hydrazin $NH_2\text{—}NH_2$ (B. **27**, 775) und von diesem zu der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H gelangt (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 143).

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Diamids bildete das Polymerisationsproduct der Diazoessigsäure, die sog. **Triazoessigsäure**, *Triazotrimethylen-tricarbonsäure* $CO_2H.CH\begin{array}{l}\diagup N_2\text{—}CHCO_2H \\ \diagdown N_2\text{—}CHCO_2H\end{array}\!\!\rangle N_2$, deren Natriumsalz

durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf Diazoessigester entsteht und mit $3H_2O$ in orangegelben glänzenden Tafeln krystallisirt, die rasch erhitzt bei 152° schmelzen (B. **22**, R. 133, 196); sie ist in kaltem Wasser, Aether und Benzol fast unlöslich, löslich in Alkohol und Eisessig. Ihr Natriumsalz ist schwer löslich.

Beim Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren zerfällt die Triazoessigsäure in Oxalsäure und **Hydrazin:**

$$C_3H_3N_6(CO_2H)_3 + 6H_2O = 3C_2H_2O_4 + 3N_2H_4.$$

Oxime. **Oximidoessigsäure** $HO.N{=}CHCO_2H$, Schmp. 137—138° (B. **25**, 714). **Oximidoacetonitrilacetat** $CH_3CO.ON{=}CH.CN$, Schmp. 46° (B. **25**, 912). **β-Oximidopropionsäure** $HO.N{=}CH.CH_2.CO_2H$, schmilzt bei 117—118° unter Aufschäumen. Sie entsteht aus Cumalinsäure mit Hydroxylamin (A. **264**, 286; B. **25**, 1904) und ist das Oxim des Halbaldehyds der Malonsäure, der nicht bekannt ist, sondern sich in Oxymethylenessigsäure (S. 356) umlagert.

Hydrazone. **Phenylhydrazonglyoxylsäure** $C_6H_5NHN{=}CHCO_2H$ schmilzt bei 137° unt. Zers. (A. **228**, 353). **Pyrazolon** $\begin{matrix} N\text{———}NH \\ \ddot{C}H.CH_2\dot{C}O \end{matrix}$, Sdep. 77°, ist das Lactazam (S. 357), welches sich von dem nicht existenzfähigen Halbaldehyd der Malonsäure ableitet. Es entsteht aus der Pyrazolon-3-carbonsäure (vgl. Oxalessigsäure).

9. Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren enthalten ausser der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H noch die Ketongruppe CO, und zeigen daher sowohl den Charakter von Säuren als auch von Ketonen. Man unterscheidet unter den Ketonsäuren, entsprechend der Bezeichnungsweise der monosubstituirten Fettsäuren (S. 268), und der verschiedenen Diketone (S. 315), die Gruppen der α-, β- und γ-K e t o n s ä u r e n:

$\overset{\beta}{C}H_3\overset{\alpha}{C}OCO_2H$	$\overset{\gamma}{C}H_3\overset{\beta}{C}O\overset{\alpha}{C}H_2CO_2H$	$\overset{\delta}{C}H_3\overset{\gamma}{C}O.\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2CO_2H$
Brenztraubensäure	Acetessigsäure	Laevulinsäure
α-Ketonsäure	β-Ketonsäure	γ-Ketonsäure.

Die α- und γ-Ketonsäuren sind auch im freien Zustande ziemlich beständig, während die β-Ketonsäuren nur als Ester beständig sind und bei ihrer Abscheidung leicht Zersetzung erleiden.

N o m e n c l a t u r. Die Benennungen der Ketonsäuren leitet man gewöhnlich von den Fettsäuren ab, als deren Säureradical-Substitutionsproducte die Ketonsäuren angesehen werden können. Man setzt den Namen des Säureradicals vor den der Säure:

$CH_3CO.CO_2H$	$CH_3COCH_2CO_2H$	$CH_3CO.\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H_2CO_2H$
Acetylameisensäure	Acetyl- od. Acetessigsre	β-Acetylpropionsäure.

Oder man bezeichnet sie als K e t o substitutionsproducte (S. 207) der Fettsäuren, oder als O x o fettsäuren (S. 207):

CH_3COCO_2H	$CH_3COCH_2CO_2H$	$CH_3CO.CH_2CH_2CO_2H$
α-Ketopropionsäure,	β-Ketobuttersäure,	γ-Ketovaleriansäure,
α-Oxopropionsäure	β-Oxobuttersäure	γ-Oxovaleriansäure.

Die „Genfer Namen" werden durch Anhängung des Wortes Säure an den Namen der Ketone gebildet, als deren Oxydationsproducte die Ketonsäuren angesehen werden können:

CH_3COCO_2H [Propanonsäure] $CH_3CO.CH_2CO_2H$ [2-Butanonsäure] $CH_3COCH_2CH_2CO_2H$ [3-Pentanonsäure].

Bildungsweisen. Die beständigeren α-, γ- und δ-Ketoncarbonsäuren können durch Oxydation der ihnen entsprechenden secundären Alkoholsäuren erhalten werden. Andere Bildungsweisen werden bei den einzelnen Klassen der Ketonsäuren abgehandelt.

Umwandlungen. Die Ketonnatur der Ketoncarbonsäuren kommt bei zahlreichen Reactionen zur Geltung, in denen sie das Verhalten von Ketonen (S. 208) zeigen, z. B. werden sie durch nascirenden Wasserstoff in secundäre Alkoholsäuren verwandelt. Sie reagiren ähnlich wie die Ketone mit Alkalidisulfiten, Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

A. Paraffinketoncarbonsäuren.

1) α-Ketonsäuren $R.CO.CO_2H$.

In den α-Ketonsäuren ist die Ketongruppe CO direct mit der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H verbunden. Sie können als Verbindungen der Säureradicale mit Carboxyl aufgefasst werden, oder als Derivate der Ameisensäure HCO.OH, in welcher das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Säureradicale vertreten ist. Dieser Auffassung entspricht auch ihre allgemeine kernsynthetische Bildungsmethode aus den Cyaniden der Säureradicale (S. 364), welche durch Einwirkung von conc. Salzsäure in die entsprechenden Ketonsäuren übergeführt werden können:

$$CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl.$$

1) **Brenztraubensäure**, *Acetylameisensäure*, [*Propanonsäure*] $CH_3CO.CO_2H$, Schmp. $+3^0$, Sdep. 61^0 (12 mm), entsteht 1) bei der Destillation von Traubensäure, Weinsäure (Berzelius 1835) und Glycerinsäure. Man stellt sie durch Destillation von Weinsäure für sich (A. **172**, 142) oder mit Kaliumbisulfat (B. **14**, 321) dar. Man kann sich vorstellen, dass dabei zunächst unbeständige α-Oxyacrylsäure entsteht, die sich sofort in Brenztraubensäure umlagert:

$$\underset{\text{Weinsäure}}{\begin{matrix}CHOH.COOH\\ \dot{C}HOH.COOH\end{matrix}} \xrightarrow{-CO_2-H_2O} \underset{\text{hypoth. }\alpha\text{-Oxyacrylsäure}}{\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\ \ddot{C}H_2\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Brenztraubensäure.}}{\begin{matrix}COCO_2H\\ \dot{C}H_3\end{matrix}}$$

Sie bildet sich ferner 2) aus *α-Dichlorpropionsäure* (S. 271) beim Erhitzen mit Wasser; 3) aus *α-Oxypropionsäure* oder gewöhnlicher Milchsäure durch Oxydation mit MnO_4K; 4) durch Spaltung von *Oxalessigester* $CO_2C_2H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (s. d.), 5) aus *Acetylcyanid* mittelst concentrirter Salzsäure (S. 364).

Die Brenztraubensäure bildet eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die ähnlich wie Essigsäure riecht und

bei 165—170° unter geringer Zersetzung in CO_2 und *Brenzweinsäure* (s. d.) $2C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2$ siedet. Leichter findet diese Umwandlung beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° statt. Unter vermindertem Druck ist sie unzersetzt flüchtig. Aethylester, Sdep. 144° (B. **26**, R. 769, 775).

Umwandlungen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, wobei sie in CO_2 und Essigsäure zerfällt. Aehnlich wird sie durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° in CO_2 und Aldehyd $CH_3.COH$ gespalten. Auf einer solchen Abspaltung von Aldehyd beruht die Fähigkeit der Brenztraubensäure zu verschiedenen Condensationsreactionen, z. B. bildet sie mit Essigsäureanhydrid Crotonsäure (S. 273, 277). Auch vereinigt sie sich mit Dimethylanilin und Phenolen bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (B. **18**, 987; **19**, 1089). Mit Benzolkohlenwasserstoffen condensirt sich die Brenztraubensäure bei Anwesenheit von SO_4H_2 ohne Spaltung (B. **14**, 1595; **16**, 2071).

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich die Brenztraubensäure, ähnlich den Ketonen zu krystallinischen Verbindungen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zn und Salzsäure oder HJ Säure) wird sie in gew. *α-Milchsäure* $CH_3.CH(OH).CO_2H$ und in *Dimethyltraubensäure* übergeführt.

Ueber ihr Verhalten zu NH_3, NH_2OH, $C_6H_5NH.NH_2$ Phenylhydrazin vgl. „Stickstoffhaltige Abkömmlinge der α-Ketonsäuren". Mit CNH verbindet sich die Brenztraubensäure zu dem Halbnitril der *α-Oxyisobernsteinsäure*.

Sehr bemerkenswerth ist der Uebergang von Brenztraubensäure beim Kochen mit Barythydratlösung in **Uvitinsäure** $C_6H_3[1,2,5](CH_3)(CO_2H)_2$ (s. d.) und *Uvinsäure* oder *Pyrotritarsäure* (s. d.)

$$\begin{array}{l} CO_2HC{=}CCH_3 \\ \quad | \qquad \rangle O \\ \quad CH{=}CCH_3 \end{array}$$

Halogensubstituirte Brenztraubensäuren:

Trichlorbrenztraubensäure, *Isotrichlorglycerinsäure* $CCl_3.COCOOH + H_2O = CCl_3C(OH)_2CO_2H$, Schmp. 102°, entsteht 1) aus Gallussäure und Salicylsäure mit ClO_3K und HCl; 2) aus Chlorfumarsäure mit Chlorwasser (B. **26**, 656); 3) aus Trichloracetylcyanid.

Beim Erhitzen mit Br und Wasser auf 100° liefert die Brenztraubensäure: **Dibrombrenztraubensäure** $CBr_2HC(OH)_2CO_2H + H_2O$, Schmp. 89° wasserfrei. **Tribrombrenztraubensäure** $CBr_3C(OH)_2CO_2H + H_2O$, Schmp. 90° wasserfrei, zerfällt beim Erhitzen mit Wasser oder NH_3 in $CHBr_3$ und Oxalsäure.

Homologe der Brenztraubensäure:

2) **Propionylameisensäure** $CH_3CH_2CO.CO_2H$, Sdep. 74—78° (25 mm). 3) **Butyrylameisensäure** $CH_3CH_2CH_2CO.CO_2H$, Sdep. 115° (82—84 mm). 4) **Trimethylbrenztraubensäure** $(CH_3)_3C.CO.CO_2H$, Schmp. 90°, Sdep. 185°, entsteht aus Pinakolin durch Oxydation mit MnO_4K (B. **23**, R. 21).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der α-Ketonsäuren.

1) Carbonsäurecyanide, α-Ketonsäurenitrile.

Die Säurecyanide oder Verbindungen der Säureradicale mit der Cyangruppe CN, die α-Ketonsäurenitrile entstehen durch Erhitzen der Chloride oder Bromide der Säureradicale mit Silbercyanid:

$$C_2H_3OCl + CNAg = C_2H_3O.CN + AgCl.$$

Ferner können sie aus den Aldoximen der α-Aldehydketone durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Essigsäureanhydrid, erhalten werden (S. 320; B. **20**, 2196):

$$CH_3.CO.CH{:}NOH = CH_3.CO.CN + H_2O.$$

Die Säurecyanide sind wenig beständig und werden im Gegensatz zu den Alkylcyaniden oder Fettsäurenitrilen durch Alkalien, wie auch durch Wasser, leicht in Fettsäure und Blausäure gespalten:

$$CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.OH + CNH.$$

Durch conc. Salzsäure dagegen erleiden sie eine ähnliche Umwandlung wie die Alkylcyanide (S. 261), indem sie unter Wasseraufnahme in α-Ketonsäureamide und diese in α-Ketonsäuren übergehen (Claisen):

$$CH_3COCN \xrightarrow{H_2O} CH_3COCONH_2 \xrightarrow[HCl]{H_2O} CH_3COOH + NH_4Cl$$

Acetylcyanid $CH_3.COCN$, Sdep. 93°, wandelt sich beim Aufbewahren oder bei Einwirkung von Kalihydrat oder von Natrium in eine polymere krystallinische Verbindung $(C_2H_3O.CN)_2$, Diacetylcyanid um, welche bei 69° schmilzt und bei 208° siedet; letzteres wird auch durch Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäureanhydrid gebildet (B. **18**, 256).

Propionylcyanid $CH_3.CH_2.CO.CN$, Sdep. 108—110°. Dipropionylcyanid $(C_3H_5O.CN)_2$, Schmp. 59°, Sdep. 200—210° (B. **18**, Ref. 140). **Butyrylcyanid** $C_3H_7.CO.CN$ siedet bei 133—137°; **Isobutyrylcyanid** $C_3H_7.CO.CN$ bei 118—120°; sie polymerisiren sich leicht zu Dicyaniden.

2) **Chlorisonitrosoaceton** $CH_3COC(NOH)Cl$, Schmp. 105°, entsteht aus dem Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton: $CH_3.CO.C(=NOH)ONO$ oder $CH_3.CO.C(=NOH)NO_2$ mit Salzsäure (A. **277**, 318).

3) **Imidobrenztraubensäure** $CH_3C(NH)CO_2H$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure und durch deren Zersetzung eine Picolindicarbonsäure die *Uvitoninsäure* (s. d.); bei der Einwirkung von Anilin eine Chinolincarbonsäure die *Aniluvitoninsäure* (s. d.).

4) α-Oximidofettsäuren oder Oxime der α-Ketonsäuren entstehen 1) durch Einwirkung von NH_2OH auf α-Ketonsäuren und 2) aus Monoalkylacetessigestern (B. **15**, 1527) mit salpetriger Säure, wodurch die Acetylgruppe verdrängt wird (B. **11**, 693). Durch Essigsäureanhydrid werden die Oximidocarbonsäuren in Säurenitrile übergeführt unter Abspaltung von CO_2.

α-Oximidopropionsäure $CH_3C{=}N(OH).CO_2H$, zersetzt sich bei 177°. **α-Oximidopropionsäureaethylester** $CH_3C{=}N(OH)CO_2C_2H_5$, Schmp. 94°, Sdep. 238°. **α-Oximidobuttersäure** $CH_3CH_2C{=}(NOH)CO_2H$ und andere α-Oximidosäuren sind bekannt. Die α-Oximido-dibrombrenztraubensäure ist in zwei Modificationen erhalten worden (B. **25**. 904).

5) **Hydrazipropionsäureaethylester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}\!\!>C(CH_3)CO_2C_2H_5$, Schmp. 115–117° (J. pr. Ch. [2], **44**, **554**) aus Brenztraubensäure und Hydrazin. Der Methylester geht mit HgO in α-Diazopropionsäuremethylester über.

6) **α-Diazopropionsäureester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}\!\!>C(CH_3)CO_2C_2H_5$, ein gelbes Oel, aus Alaninaethylesterchlorhydrat.

7) **Phenylhydrazon-brenztraubensäure**: $CH_3C(N{=}NHC_6H_5)CO_2H$, schmilzt gegen 192° unter Zersetzung, entsteht nicht nur durch Einwirkung von

Phenylhydrazin auf Brenztraubensäure (B. **21**, 984), sondern auch durch Verseifen des Einwirkungsproductes von Diazobenzolchlorid auf Methylacetessigester (B. **20**, 2942, 3398; **21**, 15; A. **278**, 285).

8) α-**Amidothiomilchsäure** $CH_3C(SH)(NH_2).CO_2H$, s. S. 342.

β-Ketonsäuren.

Die β-Ketonsäuren, in denen das Ketonsauerstoffatom mit dem zweiten C Atom, von der Carboxylgruppe an gerechnet, verbunden ist (s. S. 362), sind im freien Zustande und in ihren Salzen sehr unbeständig, indem sie beim Erwärmen sogleich in CO_2 und Ketone zerfallen. Dagegen sind ihre Ester beständig und können unzersetzt destillirt werden. Sie bilden das Ausgangsmaterial zu verschiedenartigen Reactionen und sind für die Entwicklung der Kernsynthese (S. 78) organischer Verbindungen von besonderer Bedeutung geworden. Man kann die β-, γ-, δ-Ketoncarbonsäuren auch als Ketone auffassen, in welchen ein Wasserstoffatom durch Carboxyl vertreten ist. Bei den β-Ketoncarbonsäuren, die leicht CO_2 abspalten, stehen CO Gruppe und CO_2H Gruppe an demselben Kohlenstoffatom (vgl. Malonsäure).

Acetessigsäure, *Acetylessigsäure, Acetonmonocarbonsäure, β-Keto-buttersäure* [3-*Butanonsäure*] $CH_3COCH_2CO_2H$, entsteht aus ihren Estern durch Verseifen mit verdünnter Kalilauge in der Kälte, Ausscheiden mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether (B. **15**, 1871; **16**, 830). Ueber Schwefelsäure eingedunstet, bildet sie eine dicke, stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Beim Erwärmen spaltet sie sich in CO_2 und Aceton:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.CO.CH_3 + CO_2.$$

Durch salpetrige Säure wird sie sogleich in CO_2 und Isonitrosoaceton (S. 319) zersetzt. Auch ihre Salze sind wenig beständig, können kaum rein abgeschieden werden und erleiden die gleichen Zersetzungen; durch Eisenchlorid werden sie, wie auch die Ester, violett roth gefärbt. Das Na- oder Ca-Salz findet sich zuweilen im Harn (B. **16**, 2314).

Die beständigen Ester der Acetylessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO_2R$ entstehen durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigsäureester, wobei zunächst ihre Natriumverbindungen gebildet werden (s. u.). Aus diesen Natriumverbindungen werden dann durch Säuren, z. B. Essigsäure, die freien Ester abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Die Acetessigsäureester sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten, von ätherischem Geruch, die unzersetzt destilliren.

Die Ester der Acetessigsäure besitzen eigenthümlicher Weise einen *säureartigen* Charakter; sie lösen sich in Aetzalkalien und

bilden salzartige Verbindungen, in denen ein H Atom durch Metalle ersetzt ist.

Constitution. Verschiedene Reactionen des Acetessigesters erklären sich einfacher, wenn man ihn oder wenigstens seine Natriumverbindung als β-Oxycrotonsäureester $CH_3.C(OH)=CH.CO_2C_2H_5$ beziehungsweise $CH_3C(ONa)=CHCO_2C_2H_5$ auffasst (S. 356). Allein man hat in den sog. Oxymethylenderivaten (S. 312) Verbindungen kennen gelernt, welche die durch die β-Oxycrotonsäureesterformel dargestellte Atomanordnung $-C(OH)=CH-$ enthalten und sich überzeugt, dass deren Verhalten völlig von dem des Acetessigesters abweicht. Man hat die physikalischen Eigenschaften des Aethers, seine Refraction (S. 58) und seine Molecularrotation (S. 63) bestimmt und gefunden, dass dieselben nur mit der Ketonformel $CH_3CO.CH_2CO_2C_2H_5$ vereinbar sind. Dagegen ist die Frage, ob nicht vielleicht dem Natriumsalz des Acetessigesters die Formel $CH_3.C(ONa)=CHCO_2C_2H_5$, statt der Formel $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$ zukommt, zur Zeit noch als eine offene zu behandeln (vgl. Claisen, A. **277**, 162).

Geschichte. 1863 untersuchte Geuther die Einwirkung von Natrium auf Essigester. Unabhängig von Geuther beschäftigten sich fast gleichzeitig Frankland und Duppa im Anschluss an ihre Arbeiten über die Einwirkung von Zink- und Alkyljodiden auf *Oxaläther* (S. 325) mit der Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden auf Essigester. Um die Aufklärung der hierbei vor sich gehenden Reactionen machte sich J. Wislicenus besonders verdient, s. A. (1877) **186**, 161.

Bei der Unbeständigkeit der β-Ketoncarbonsäuren bedient man sich zum Studium der Umsetzungen stets ihrer beständigen Ester, die man nach folgenden Reactionen bereiten kann:

Bildungsweisen der Acetessigester und ihrer Homologen.

1) Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Essigester. Ebenso wie auf Essigester wirkt Natrium oder Natriumalkoholat auf Propionsäureester unter Bildung von *α-Propionylpropionsäureester* $CH_3CH_2.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$.

Dagegen werden aus Normal-buttersäureester, aus Isobuttersäureester und aus Isovaleriansäureester durch Einwirkung von Natrium nicht die analogen Verbindungen, sondern Oxyalkylderivate höherer Fettsäuren gebildet (B. **22**, R. 22).

Die Bildung von Acetessigester aus Essigester führt man zurück auf eine durch Natriumaethylat bewirkte Abspaltung von Alkohol aus zwei Molecülen Essigester. Nach Claisen geht der Abspaltung von Alkohol die Addition von Natriumaethylat an ein Molecül Essigester voraus. Es entsteht zunächst ein Abkömmling der Orthoessigsäure (S. 220, 252):

$$CH_3C\begin{matrix}\nearrow OC_2H_5\\ \searrow O\end{matrix} + C_2H_5ONa = CH_3C\begin{matrix}\nearrow OC_2H_5\\ -OC_2H_5\\ \searrow ONa\end{matrix}$$

der sich mit einem zweiten Molecül Essigester umsetzt zu Natrium-Acetessigester und Alkohol:

$$CH_3C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\ONa\end{cases} + CH_3COOC_2H_5 = CH_3C(ONa){=}CHCO_2C_2H_5 + 2C_2H_5OH.$$

Die zunächst entstehende Verbindung $CH_3C(ONa):CHCO_2C_2H_5$ lagert sich alsdann vielleicht sofort um in die Ketoform: CH_3CO $CHNaCO_2C_2H_5$.

2) Umsetzung der Natriumverbindungen der Acetessigester und der Monalkylacetessigester mit Halogenalkylen, besonders Jod- und Bromalkylen.

a) In dem Acetessigester ist nur ein Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe durch Natrium ersetzbar. b) Durch doppelten Austausch kann man an Stelle dieses Natriumatoms bei der Einwirkung von Jod- oder Bromalkylen eine Alkylgruppe einführen. c) In den Monalkylacetessigestern ist das zweite noch vorhandene Wasserstoffatom der Methylengruppe der Acetessigester nunmehr ebenfalls durch Natrium ersetzbar geworden. Es entstehen die Natriumverbindungen der Monalkylacetessigester, die d) von neuem beim Zusammentreffen mit Jod- oder Bromalkylen ihr Natriumatom gegen Alkoholradicale austauschen, wodurch Dialkylacetessigster mit gleichen oder ungleichen Alkoholradicalen gebildet werden. Die nachfolgenden Schemata veranschaulichen die besprochenen Reactionen, durch welche man zu zahlreichen β-Ketoncarbonsäureestern gelangt ist:

a) $$\begin{matrix}(CO_2C_2H_5).CH_2\\|\\CH_3.CO\end{matrix} + Na \text{ od. } C_2H_5ONa = \begin{matrix}(CO_2C_2H_5).CHNa\\|\\CH_3.CO\end{matrix} + H \text{ od. } C_2H_5OH$$

b) $$\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)CHNa\\|\\CH_3CO\end{matrix} + JCH_3 = \begin{matrix}(CO_2C_2H_5)CHCH_3\\|\\CH_3CO\end{matrix} + NaJ$$

c) $$\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)C\begin{cases}CH_3\\H\end{cases}\\|\\CH_3CO\end{matrix} + Na \text{ od. } C_2H_5ONa = \begin{matrix}(CO_2C_2H_5).C\begin{cases}CH_3\\Na\end{cases}\\|\\CH_3CO\end{matrix} + H \text{ od. } C_2H_5OH$$

d) $$\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)C\begin{cases}CH_3\\Na\end{cases}\\|\\CH_3CO\end{matrix} + JCH_3 = \begin{matrix}(CO_2C_2H_5)C\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\|\\CH_3CO\end{matrix} + NaJ.$$

3) Eine allgemeine Methode zur Synthese von höheren β-Ketonsäureestern besteht in der Einwirkung von Eisenchlorid auf Fettsäurechloride, wobei zunächst Ketonsäurechloride gebildet werden:

$$2C_2H_5.CO.Cl = C_2H_5.CO.CH\begin{cases}CH_3\\COCl\end{cases} + HCl.$$

Diese Chloride geben mit Wasser durch Abspaltung von CO_2 Ketone (S. 207); bei der Einwirkung von Alkoholen aber werden Ketonsäureester gebildet (Hamonet, B. **22**, R. 766). Nach dieser Methode kann man auch aus den höheren Fettsäurechloriden, wie Butyrylchlorid, Oenanthylchlorid: β-Ketoncarbonsäureester bereiten:

$$C_2H_5.CO.CH\langle^{CH_3}_{COCl} + C_2H_5.OH = C_2H_5.CO.CH\langle^{CH_3}_{CO_2.C_2H_5} + HCl$$

α-Propionylpropionsäureester.

Darstellung des Acetessigesters und der Alkylacetessigester: Man löst in reinem Essigsäureaethylester (2000 Th.) allmählich metallisches Natrium (60 Th.) auf und destillirt den überschüssigen Essigester ab. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Gemenge von Natriumacetessigester mit Natriumaethylat. Die noch flüssige Masse versetzt man mit 50 pctiger Essigsäure in geringem Ueberschuss, wobei sich über der wässerigen Lösung der Ester als ein Oel abscheidet, das abgetrennt, mit $CaCl_2$ entwässert und fractionirt wird (A. **186**, 214; **213**, 137). Die Darstellung der trockenen Natriumverbindung des Acetessigesters s. A. **201**, 143.

Zur Darstellung der Alkylacetessigester nach Bildungsweise 2 ist es nicht nöthig, die reinen Natriumverbindungen zu bereiten. Man fügt zu dem Acetessigester die im 10fachen Volum absoluten Alkohols gelöste, aequivalente Natriummenge und dann das Alkyljodid und erwärmt. Will man noch ein zweites Alkyl einführen, so lässt man abermals die aequivalente Natriumalkoholatmenge und das Alkyljodid einwirken (A. **186**, 220; **192**, 153). Zuweilen eignet sich zu solchen Synthesen an Stelle des Natriumaethylates die Anwendung von festem Aetznatron (A. **250**, 123).

Oder man lässt auf den in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Aether, Benzol, Toluol, Xylol, gelösten Acetessigester Natrium einwirken, das man, um es in feiner Vertheilung und mit metallisch völlig blanker Oberfläche zur Reaction zu bringen, mittelst einer Natriumpresse (s. Fig. 10) in die als Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendete Flüssigkeit einpresst. Dabei ist es von der grösseren oder geringeren Festigkeit, mit der das zu ersetzende Halogenatom gebunden ist, abhängig, welches indifferente Lösungsmittel man zu wählen hat. Bei manchen derartigen Umsetzungen hat es sich als nöthig erwiesen, tagelang bei dem Siedepunkt des indifferenten Lösungsmittels die Natriumverbindung des betreffenden *β*-Ketonsäureesters auf das Halogensubstitutionsproduct einwirken zu lassen (vgl. z. B. A. **259**, 181).



Fig. 10.

Durch Einwirkung von Natrium auf Acetonitril in ätherischer Lösung polymerisirt sich dasselbe zu **Imidoacetessigsäurenitril** $CH_3C(NH)CH_2CN$, Schmp. 52° (S. 264), das mit Salzsäure in das **Cyanaceton** CH_3COCH_2CN, Sdep. 120—125°, übergeht. Cyanaceton entsteht auch aus Chloraceton mit Cyankalium und ist das Nitril der Acetessigsäure (B. **25**, 2679) (S. 320).

Umwandlungen der *β*-Ketonsäureester: 1a) Wie der Acetessigsäureaethylester (S. 366), so zerfallen die mono- und di-

alkylirten Acetessigester mit *verdünnten* wässerigen oder alkohol. Alkalien oder mit Barytwasser, unter Bildung von Ketonen (*Ketonspaltung*); es entstehen Mono- und Dialkylacetone:

$$\begin{matrix}CH_3CHCO_2C_2H_5\\ COCH_3\end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix}CH_3CH_2\\ COCH_3\end{matrix} + CO_3K_2 + C_2H_5OH$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.CO_2C_2H_5\\ COCH_3\end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix}(CH_3)_2CH\\ COCH_3\end{matrix} + CO_3K_2 + C_2H_5OH.$$

1b) Zugleich findet noch eine andere Spaltung statt, bei welcher neben Essigsäure: Mono- und Dialkylessigsäuren (S. 236) gebildet werden (*Säurespaltung*):

$$\begin{matrix}CH_3.CHCO_2C_2H_5\\ COCH_3\end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix}CH_3CH_2CO_2K\\ CH_3CO_2K\end{matrix} + C_2H_5OH$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.CO_2C_2H_5\\ COCH_3\end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix}(CH_3)_2CHCO_2K\\ CH_3CO_2K\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Beide Spaltungsreactionen verlaufen meistens gleichzeitig; bei Anwendung von verdünnter Kalilauge oder von Barytwasser überwiegt die Ketonspaltung, während durch sehr concentrirte alkohol. Kalilösung vorwiegend die Säurespaltung bewirkt wird (J. Wislicenus, A. **190**, 276). Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure (1 Th. Säure mit 2 Th. Wasser) findet unter Entwicklung von CO_2 fast ausschliesslich die Ketonspaltung statt. Auf dieser Spaltbarkeit der Mono- und Dialkylacetessigester beruht die Verwendung derselben zur Gewinnung von Mono- und Dialkylacetonen (S. 207), sowie Mono- und Dialkylessigsäuren.

2) Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Acetessigester, unter gleichzeitiger Verseifung, in die entsprechenden β-Oxysäuren übergeführt (S. 323):

$$CH_3.COCH_2,CO_2.C_2H_5 + 2H + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H + C_2H_5.OH.$$

3) Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Acetessigester entstehen halogensubstituirte Acetessigester (S. 372).

4) Durch PCl_5 wird der Sauerstoff der β-CO Gruppe durch 2Cl ersetzt; es entsteht das Chlorid $CH_3CCl_2CH_2COCl$, das leicht Salzsäure abspaltet und zwei Chlorcrotonsäuren giebt (S. 279).

5) Durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Hydrazin und Phenylhydrazin auf Acetessigester entstehen β-Amido-, β-Anilido-, β-Hydrazido- und β-Phenylhydrazidocrotonsäure (S. 357), Substanzen, die sich leicht zu condensiren vermögen.

6) Mit Hydroxylamin bilden alle Acetessigester Ester der entsprechenden β-Isonitrosofettsäuren, die aus ihren Salzen abgeschieden unter Abspaltung von Wasser in Anhydride übergehen (S. 320): **β-Oximidobuttersäureanhydrid**, *Methisoxazolon* $\begin{matrix}N\text{——}O\\ CH_3\ddot{C}.CH_2\dot{C}O\end{matrix}$, Schmp. 169—170° (B. **24**, 497).

7) Mit salpetriger Säure geben die nicht alkylirten Acetessigester Isonitrosoverbindungen $CH_3.CO.C(N.OH).CO_2R$, welche leicht in Isonitrosoaceton, CO_2 und Alkohole zerfallen. Die Monoalkyl-acetessigester bilden mit salpetriger Säure unter Verdrängung der Acetylgruppe α-Isonitrosofettsäuren (S. 365), während aus den freien Monoalkylacetessigsäuren direct unter Abspaltung von CO_2 Isonitrosoketone (S. 319) gebildet werden.

8) In ähnlicher Weise wie salpetrige Säure wirken auf Acetessigester auch Benzoldiazosalze (B. **21**, 549).

9) Besonders wichtig ist ferner die Vereinigung von Acetessigester mit Harnstoff unter Abspaltung von Wasser zu **Methyluracil** $\begin{array}{l} NH_CO_NH \\ CH_3\dot{C}{=\!=}CH_\dot{C}O \end{array}$ (s. d.), dem Ausgangskörper zur Synthese der Harnsäure (s. d.).

10) Mit Amidinen setzt sich Acetessigester zu Pyrimidinderivaten um (S. 266).

Kernsynthetische Reactionen.

1) Durch Erhitzen wandelt sich der Acetessigester in Dehydracetsäure (s. d.), das δ-Lacton einer ungesättigten δ-Oxy-diketoncarbonsäure, um.

2) Durch concentrirte Schwefelsäure wird Acetessigester in Isodehydracetsäureester (s. d.) übergeführt, in das δ-Lacton einer ungesättigten δ-Oxy-dicarbonsäure.

3) Blausäure verbindet sich mit Acetessigester zu dem Halbnitril der α-Methyläpfelestersäure (s. d.).

Noch weit zahlreicher sind die kernsynthetischen Reactionen der Natriumacetessigester und der Kupferacetessigester.

4) Dass die Natriumacetessigester zum Aufbau der Mono- und Dialkylacetessigester und damit auch zur Gewinnung von Mono- und Dialkylacetonen, sowie Mono- und Dialkylessigsäuren werwendet werden können, wurde bereits mehrfach erörtert.

5) Behandelt man Natriumacetessigester mit Jod, so entsteht Diacetbernsteinsäureester $\begin{array}{l} CH_3CO.CHCO_2C_2H_5 \\ CH_3CO.\dot{C}HCO_2C_2H_5 \end{array}$ (s. d.).

6) Mit Chloroform geht der Natriumacetessigester in Oxyuvitinsäure $C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$ über.

Ferner setzt sich der Natriumacetessigester mit Monochloraceton, mit Chlorcyan, mit Säurechloriden wie *Acetylchlorid*, *Chlorameisenester*, *Phosgen*, sowie mit monohalogensubstituirten Fettsäureestern, mit monohalogensubstituirten Dicarbonsäureestern u. s. w. um. In manchen Fällen, z. B. bei der Umsetzung mit Phosgen hat sich die Anwendung des Cu-*Acetessigesters* als vortheilhaft erwiesen (B. **19**, 19).

Hervorgehoben soll hier werden, dass bei der Einwirkung von Säurechloriden, z. B. von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetessigester, die $CO_2C_2H_5$ Gruppe des Chlorkohlensäureesters theils an Kohlenstoff des Acetessigesters tritt, einen Ketondicarbonsäureester $CH_3CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$ bildend, theils an Sauerstoff des Acetessigesters, wodurch ein gemischter Kohlensäureester $CH_3.C(OCO_2C_2H_5){=}CHCO_2C_2H_5$ entsteht. Man unterscheidet die beiden Producte auch als das C-Carboxaethylderivat und das O-Carboxaethylderivat des Acetessigesters. Auf Grund dieser Thatsachen, denen sich einige ähnliche Thatsachen zur Seite stellen, ist man unsicher, ob man dem Natriumacetessigester die C-Natriumformel $CH_3CO.CHNaCO_2C_2H_5$ oder die O-Natriumformel $CH_3C(ONa){=}CH.CO_2C_2H_5$ beizulegen hat. (vgl. S. 367).

Mit Aldehyden condensirt sich der Acetessigester zu Diketondicar-

bonsäureestern, z. B. mit Formaldehyd zu 1,3-Diacetylglutarsäureester (B. 26, 1087).

8) Mit Aldehydammoniak condensiren sich zwei Molecüle Acetessigester zu einem Dihydropyridinderivate, dem Dihydrocollidindicarbonsäureester $C_5H_2N(CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2$ (s. d.).

Acetessigsäureaethylester, *Acetessigester*, $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 181° (760 mm) und 72° (12 mm), bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,0256 bei 20°. Er ist in Wasser wenig löslich und destillirt leicht mit Wasserdämpfen. Durch Eisenchloridlösung wird er violett gefärbt. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien oder Säuren wird er in Aceton, CO_2 und Alkohol gespalten. Ausser durch Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf Essigsäureaethylester entsteht er durch theilweise Zersetzung des *Acetondicarbonsäureester* (s. d.) $CO_2C_2H_5.CH_2COCH_2CO_2C_2H_5$.

Der **Natriumacetessigsäureaethylester** $CH_3COCHNaCO_2C_2H_5$ oder $CH_3C(ONa)=CHCO_2C_2H_5$ krystallisirt in langen Nadeln. Der Cu-**Acetessigester** $(C_6H_9O_3)_2Cu$ entsteht, wenn eine Kupferacetatlösung mit einer alkoholischen Acetessigesterlösung versetzt und die nöthige Menge Ammoniak hinzugefügt wird.

Von den zahlreichen β-Ketonsäureestern werden im Nachfolgenden einige aufgezählt:

Acetessigsäuremethylester, Sdep. 169—170°. **Methylacetessigsäure-methylester** $CH_3COCH(CH_3)CO_2CH_3$, Sdep. 177°; **Aethylester**, Sdep. 187°. **Aethylacetessigsäuremethylester** $CH_3CO.CH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$, Sdep. 190°; **Aethylester**, Sdep. 198°. **Dimethylacetessigester** $CH_3COC(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 184°. **Propionylpropionsäureester**, *Methylpropionylessigester* $CH_3CH_2COCH(CH_3).CO_2C_2H_5$, Sdep. 196—197°. **Diaethylacetessigester**, Sdep. 218°. n-**Propylacetessigester**, Sdep. 208—209°. **Methylaethylacetessigester**, Sdep. 198°.

Halogensubstituirte β-Ketonsäureester.

Durch Einwirkung von Chlor allein oder bei Gegenwart von Sulfurylchlorid auf Acetessigester werden die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe, sowie der CH_3 Gruppe durch Chlor ersetzt. Dabei wird zuerst ein Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe substituirt, während Brom zuerst die CH_3 Gruppe angreift (A. 278, 61).

α-**Chloracetessigester** $CH_3CO.CHCl.CO_2C_2H_5$, Sdep. 109° (10 mm), riecht stechend. α-**Bromacetessigester** $CH_3CO.CHBr.CO_2C_2H_5$, Sdep. 90—100° (20 mm), aus Kupferacetessigester und Brom, der sich allmählich (B. 27, 355) in γ-**Bromacetessigester** $CH_2Br.CO.CH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 125° (8—10 mm) umlagert.

Die Constitution beider Verbindungen wurde durch Condensation mit Thioharnstoff zu den entsprechenden Thiazolderivaten festgestellt.

αα-**Dichloracetessigester** $CH_3COCCl_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 205°, wird durch Salzsäure in α-Dichloraceton $CH_3COCHCl_2$, CO_2 und Alkohol, durch Alkalien aber in Dichloressigsäure und Essigsäure gespalten. αα-**Dibromacetessigester**, flüssig, bildet das Dioxim $CH_3C(NOH)C(NOH)CO_2C_2H_5$, Schmp. 142°. αγ-**Dibromacetessigester** $CH_2Br.CO.CHBrCO_2C_2H_5$, Schmp. 45—49°.

Die Monoalkylacetessigester liefern mit Brom Monobrom- und Dibromabkömmlinge. Aus den Monobromderivaten entstehen nach Demar-

çay (B. 13, 1479, 1870) unter Abspaltung von Bromaethyl beim Erhitzen für sich oder mit Wasser eigenthümliche Säuren, deren Constitution noch nicht aufgeklärt ist: **Tetrinsäure** aus Brom-methylacetessigester; **Pentinsäure** aus Bromaethylacetessigester:

$$\underset{\dot{C}H_3}{CH_3.CO.CBr.COOC_2H_5} \xrightarrow{-C_2H_5Br} \underset{\dot{C}H_3}{CH_2.CO.\dot{C}_COOH} \quad \text{oder} \quad \underset{\dot{C}H_3}{\dot{C}H_2.C(OH)\!=\!CCO\dot{O}} \; (?)$$

Tetrinsäure (A. **260**, 88; B. **26**, 2220) — Tetrinsäure (B. **24**, R. 180).

Die Dibromderivate liefern mit alkoholischem Kali die sog. Oxytetrinsäure, Oxypentinsäure u. s. w., in denen Gorbow (B. **21**, R. 180) Homologe der Fumarsäure erkannte. Oxytetrinsäure ist *Mesaconsäure* (S. 455), Oxypentinsäure: *Aethylfumarsäure* (S. 456) u. s. w.

γ-Ketoncarbonsäuren.

Die γ-Ketoncarbonsäuren unterscheiden sich von den β-Ketoncarbonsäuren dadurch, dass sie beim Erhitzen nicht CO_2, sondern H_2O abspalten und in ungesättigte γ-Lactone übergehen. Durch Reduction entstehen aus ihnen γ-Oxysäuren, die leicht gesättigte γ-Lactone liefern. Sehr bemerkenswerth ist die Bildung ausgezeichnet krystallisirender Acetylverbindungen beim Behandeln der γ-Ketoncarbonsäuren mit Essigsäureanhydrid. Diese Reaction, ferner die Bildung ungesättigter γ-Lactone bei der Destillation befürworten es, die γ-Ketoncarbonsäuren als γ-Oxylactone aufzufassen:

$$\underset{\gamma\ \ \beta\ \ \alpha}{CH_3CO.CH_2.\overset{CO_2H}{\dot{C}H_2}} \ \text{oder}\ \underset{\gamma\ \ \beta\ \ \alpha}{CH_3\overset{HO\ O\text{——}CO}{C.CH_2CH_2}} \rightarrow \underset{\gamma\ \ \beta\ \ \alpha}{CH_3.\overset{CH_3COO\ O\text{——}CO}{C.CH_2.CH_2}} \rightarrow \underset{\gamma\ \ \beta\ \ \alpha}{CH_3.\overset{O\text{——}CO}{C\!=\!CH.CH_2}}$$

Laevulinsäure — Acetyllaevulinsäure — α-Angelicalacton.

Laevulinsäure, *β-Acetylpropionsäure*, *γ-Keto-* oder *γ-Oxovaleriansäure* [*4-Pentanonsäure*], $CH_3COCH_2CH_2CO_2H$ oder $CH_3.\dot{C}(OH).CH_2CH_2CO\dot{O}$, Schmp. 32,5°, Sdep. 144° (12 mm), 239° unter gewöhnlichem Druck, wobei eine geringe Zersetzung stattfindet. Die Laevulinsäure ist mit der Methylacetessigsäure isomer, welche auch Acetpropionsäure bezeichnet werden kann. Sie entsteht aus den *Hexosen* (s. d.) beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, leichter aus Laevulose — daher der Name —, als aus Dextrose. Zu ihrer Darstellung erhitzt man Rohrzucker oder Stärke mit Salzsäure (B. **19**, 707, 2572; **20**, 1775, A. **227**, 99). Ihre Constitution folgt aus ihrer indirecten Synthese: Man bereitet aus Natriumacetessigester und Chloressigester den Acetbernsteinsäureester, der sich beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in Laevulinsäure verwandelt unter Entwicklung von CO_2 (Conrad, A. **188**, 223):

$$\underset{CO_2C_2H_5}{CH_3CO.\dot{C}HNa} \xrightarrow{ClCH_2CO_2C_2H_5} \underset{CO_2C_2H_5}{CH_3CO.\dot{C}HCH_2CO_2C_2H_5} \xrightarrow{HCl} \underset{CO_2}{CH_3CO.CH_2CH_2CO_2H}$$

Ferner entsteht sie aus Methylglutolactonsäure $\begin{matrix} CO_2H & O—CO \\ CH_3-C-CH_2CH_2 \end{matrix}$ mit conc. SO_4H_2 und durch Oxydation des ihr entsprechenden β-Acetopropylalkohols (S. 312).

Die Laevulinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und erleidet folgende Umwandlungen: 1) Bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt sie in Wasser, α- und *β-Angelicalacton* (S. 356). 2) Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor auf 150—200° wird die Laevulinsäure in n-*Valeriansäure* verwandelt. 3) Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der *γ-Oxyvaleriansäure*, welche in freiem Zustande ausgeschieden *γ-Valerolacton* bildet (S. 340). 4) Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird die Laevulinsäure theils zu Essigsäure und Malonsäure, theils zu Bernsteinsäure und CO_2 oxydirt.

5) Brom führt die Laevulinsäure in Bromsubstitutionsproducte S. 375 über, 6) Jodsäure in *Bijodacetacrylsäure*. 7) Mit P_2S_8 liefert die Laevulinsäure *Thiotolen* $C_4H_3S.CH_3$ (s. d.). Ueber das Verhalten von Laevulinsäure gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin s. stickstoffhaltige Abkömmlinge der γ-Ketonsäuren.

Kernsynthetische Reactionen: 8) Mit Blausäure verbindet sich die Laevulinsäure zu dem Nitril einer *Lactonsäure*: $CH_3.C(CN)CH_2CH_2COO$, s. *Methyloxyglutarsäure*. 8) Mit Benzaldehyd condensirt sich die Laevulinsäure in saurer Lösung zu *β-Benzallaevulinsäure*, in alkalischer Lösung zu *δ-Benzallaevulinsäure* (A. **258**, 129, B. **26**, 349).

Abkömmlinge der Laevulinsäure.

Laevulinsaures Calcium $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$. **Silbersalz** $C_5H_7O_3Ag$, krystallinisch, schwer löslich. **Laevulinsäuremethylester** $C_5H_7O_3.CH_3$, Sdep. 191°, **Aethylester**, Sdep. 200°. Besonders bemerkenswerth ist die

Acetyllaevulinsäure, *γ-Acetoxyl-γ-valerolacton* $\begin{matrix} CH_3COO \diagdown\!\diagup O.CO \\ CH_3.C.CH_2CH_2 \end{matrix}$ Schmp. 78°, sie entsteht aus Laevulinsäure und Essigsäureanhydrid, aus laevulinsaurem Silber und Acetylchlorid, aus Laevulinsäurechlorid und Silberacetat, aus α-Angelicalacton und Essigsäure. Die letztere Bildungsweise, sowie die Bildung von α- und β-Angelicalacton beim Erhitzen der Acetlaevulinsäure lassen sich am einfachsten unter Annahme der obigen Constitutionsformel verstehen (A. **256**, 314). **Laevulinsäurechlorid**, *γ-Chlorvalerolacton* $CH_3.CCl.CH_2CH_2COO$, Sdep. 80° (15 mm), entsteht durch Addition von HCl an α-Angelicalacton und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Laevulinsäure (A. **256**, 334). **Laevulinsäureamid**, *γ-Amidovalerolacton* $CH_3.C(NH_2).CH_2CH_2COO$, aus Laevulinsäureester und aus α-Angelicalacton und NH_3 (A. **229**, 249).

Homologe Laevulinsäuren entstehen aus Homologen des Acetbernsteinsäureesters; **β-Methyllaevulinsäure**, *β-Acetbuttersäure* $CH_3CO.CH$

$(CH_3)CH_2.CO_2H$, Schmp. —12°, Sdep. 242°. **α-Methyllaevulinsäure**, *β-Acetylisobuttersäure* $CH_3.CO.CH_2CH(CH_3)CO_2H$, Sdep. 248°. **α-Aethyllaevulinsäure** $CH_3CO.CH_2CH(C_2H_5).CO_2H$, Sdep. 250—252°.

Mesitonsäure, *α-Dimethyllaevulinsäure* $CH_3CO.CH_2C(CH_3)_2CO_2H$, Schmp. 74°, Sdep. 138° (15 mm), entsteht aus dem Additionsproduct von Salzsäure an Mesityloxyd durch Behandlung mit Cyankalium und Verseifen des Nitrils mit Salzsäure (A. **247**, 99), sowie durch Erhitzen von Mesitylsäure (s. d.) mit Salzsäure (B. **25**, R. 905). Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert die Mesitonsäure: Dimethylmalonsäure.

Homolaevulinsäure $CH_3CH_2CO.CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 32—33°, aus βγ-Dibromcapronsäure (A. **268**, 69), neben einem Oxycaprolacton.

Halogensubstituirte γ-Ketonsäuren.

Genau untersucht sind einige gebromte Laevulinsäuren:

α-Bromlaevulinsäure $CH_3CO.CH_2CHBr.CO_2H$, Schmp. 79—80°, aus β-Acetacrylsäure und HBr, liefert beim Kochen mit Wasser α-Hydroxylaevulinsäure (s. d.). **β-Bromlaevulinsäure** $CH_3.CO.CHBr.CH_2CO_2H$, Schmp. 59°, wurde beim Bromiren von Laevulinsäure und aus dem Additionsproduct von Brom an α-Angelicalacton (S. 357) mit Wasser erhalten. Sie geht mit Sodalösung in α-Hydroxylaevulinsäure und β-Acetacrylsäure über. Mit NH_3 liefert sie Tetramethylpyrazin, mit Anilin: Py-2,3-Dimethylindol (B. **21**, 3360).

αβ-Dibromlaevulinsäure $CH_3CO.CHBr.CHBr.CO_2H$, Schmp. 108°, aus β-Acetacrylsäure mit Br_2. **βδ-Dibromlaevulinsäure** $CH_2Br.CO.CHBr.CH_2CO_2H$, Schmp. 114—115°, entsteht beim Bromiren von Laevulinsäure. Sie liefert beim Kochen mit Wasser Diacetyl (S. 316) und Glyoxylpropionsäure (s. d.) $HOC.CO.CH_2CH_2CO_2H$; mit conc. NO_3H: Dibromdinitromethan und Monobrombernsteinsäure (B. **26**, 2216).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der γ-Ketonsäuren.

1) Einwirkung von Hydrazin NH_2NH_2: **Laevulinsäurehydrazonester** $CH_3.C(=NNH_2)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 82°. Beim Erhitzen bildet sich aus diesem Ester ein Lactazam (S. 357): das **3-Methylpyridazolon** $CH_3C=N.NH)CH_2CH_2.CO$, Schmp. 94° (B. **26**, 408).

2) Einwirkung von Phenylhydrazin $NH_2NHC_6H_5$: Auch hier entsteht zunächst ein Hydrazon, das beim Erhitzen in ein Lactazam übergeht. **Laevulinsäurephenylhydrazon** $CH_3C(=N.NHC_6H_5)CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 108°. **3-Methyl-ν-phenylpyridazolon** $CH_3C(=NNC_6H_5)CH_2CH_2CO$, Schmp. 81° (B. **22**, R. 673). Schmilzt man das Laevulinsäurephenylhydrazon mit Chlorzink, so geht es in **Dimethylindolessigsäure** $C_6H_4\langle{}^{C-CH_2CO_2H}_{N-CH_3}\rangle CCH_3$ über. **Phenylhydrazonmesitonsäure**, *Phenylhydrazon-α-dimethyllaevulinsäure* $CH_3C(=NNHC_6H_5)CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$, Schmp. 121,5°. **3-Methyl-1-dimethyl-ν-phenylpyridazolon** $CH_3C(=NNC_6H_5)CH_2C(CH_3)_2CO$, Schmp. 84° (A. **247**, 105).

3) Einwirkung von Hydroxylamin: **Laevulinsäureoxim** $CH_3C(NOH)CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 95—96° (B. **25**, 1930). Durch concentrirte

SO_4H_2 lagert sich dieses Oxim in Succinmethylimid $\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>NCH_3$ um (S. 440).

δ-Ketoncarbonsäuren u. a. m.

Derartige Säuren sind aus Acetylglutarsäuren erhalten worden. Dieselben entstehen aus Acetylglutarsäureestern (s. d.) durch Abspaltung von CO_2, sie liefern durch Reduction *δ-Lactone* (S. 341).

γ-Acetylbuttersäure $CH_3CO.CH_2CH_2CH_2CO_2H$, Schmp. 13°, Sdep. 275°, entsteht auch durch Oxydation von γ-Acetobutylalkohol (S. 312). **γ-Aethyl-γ-acetylbuttersäure** $CH_3CO.CH(C_2H_5)CH_2CH_2CO_2H$, Sdep. 173—174° (10 mm); 279—281° (760 mm).

Ketostearinsäure $CH_3[CH_2]_7CO[CH_2]_8CO_2H$, Schmp. 76°, entsteht aus Stearolsäure (S. 281) mit conc. Schwefelsäure. Oxim, ölförmig, spaltet sich mit conc. Schwefelsäure in Pelargonsäure (S. 245), n-Octylamin, Sebacinsäure und ϑ-Aminonansäure (B. 27, 173), wodurch die Constitution der Stearolsäure und der Oelsäure (S. 281) bewiesen wird. Ketobehensäure (B. **27**, 176).

B. Ungesättigte Ketoncarbonsäuren. Olefinketoncarbonsäuren.

β-Ketoncarbonsäuren: **Aethyliden-acetessigester** $CH_3CH:C<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix}$, Sdep. 211°, entsteht aus Aethylaldehyd und Acetessigester mit HCl (A. **218**, 172).

γ-Ketoncarbonsäuren: **β-Acetylacrylsäure** $CH_3CO.CH{=}CH.CO_2H$, Schmp. 125°, wird aus β-Bromlaevulinsäure (S. 375) neben β-Hydroxylaevulinsäure, sowie aus *Chloralaceton* (S. 311) mit Sodalösung erhalten. Sie geht durch Reduction in Laevulinsäure (S. 373) durch Addition von Brom und BrH in αβ-Dibrom- bezw. α-Bromlaevulinsäure über (A. **264**, 234).

β-Trichloracetylacrylsäure, *Trichlorphenomalsäure* $CCl_3CO.CH{=}CHCO_2H$ oder $CCl_3C(OH)CH{=}CH.COO$, Schmp. 131°, entsteht aus Benzol durch ClO_3K und SO_4H_2 (A. **223**, 170; **239**, 176). Sie zerfällt mit Barytwasser in $CHCl_3$ und *Maleïnsäure* und geht mit Essigsäureanhydrid in **Acetyltrichlorphenomalsäure** $CCl_3C(OCOCH_3).CH{=}CHCOO$, Schmp. 86° (A. **254**, 152) über. **Perchloracetylacrylsäure** $CCl_3.COCCl{=}CCl.CO_2H$, Schmp. 83 bis 84°, (B. **26**, 511) und andere gechlorte Acetylacryl- und Acetyl-methacrylsäuren (B. **26**, 1670) wurden nach vorausgegangener Chlorirung durch Aufspaltung von Benzolderivaten erhalten.

β-Acetyl-dibromacrylsäure $CH_3.COCBr:CBr.COOH$ oder $CH_3C(OH).CBr{=}CBrCOO$, Schmp. 78—79°, aus α-Tribromthiotolen mit Salpetersäure. Ihr auffallend kleines Leitungsvermögen befürwortet die Lactonformel (B. **24**, 77; **26**, R. 16).

δ-Ketoncarbonsäuren. Gechlorte δ-Ketoncarbonsäuren sind aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins erhalten worden, z. B. **Trichloracetyltrichlorcrotonsäure** $CCl_3CO.CCl{=}CH.CCl_2CO_2H$ u. a. s. B. **26**, 317, 504, 1666.

Die Kohlensäure und ihre Abkömmlinge.

Die Salze und Ester der Kohlensäure leiten sich von dem in freiem Zustande nicht beständigen Kohlensäurehydrat $CO(OH)_2$ ab, das auch als Oxyameisensäure HO.COOH aufgefasst werden kann (S. 223). Die Kohlensäure zeigt aber ihrer symmetrischen Structur wegen ein von den anderen Oxysäuren mit drei Atomen Sauerstoff (S. 322) abweichendes Verhalten. Sie ist eine schwache zweibasische Säure und bildet den Uebergang zu den zweibasischen Dicarbonsäuren, vor denen sie daher abgehandelt wird.

Versucht man aus den kohlensauren Salzen oder Carbonaten das Kohlensäurehydrat durch eine stärkere Säure abzuscheiden, so spaltet das Hydrat, wie dies fast immer geschieht, wenn zwei Hydroxyle an demselben Kohlenstoffatom stehen, ein Molecül Wasser ab und es entsteht das bereits, ebenso wie die Carbonate, in der anorganischen Chemie abgehandelte Kohlendioxyd CO_2, das Anhydrid der Kohlensäure (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 252). Die Carbonate erinnern im Verhalten an die *Sulfite*, das Kohlendioxyd an das *Schwefeldioxyd* oder *Schwefligsäure-anhydrid.*

Jede Kohlenstoffverbindung, die ein Kohlenstoffatom mit einem Sauerstoffatom in doppelter Bindung enthält, kann man auffassen als das Anhydrid einer ihr entsprechenden Dihydroxylverbindung (vgl. S. 185, 220). Die Kohlensäurehydratformel $C{=}O(OH)_2$ kann man als die Formel eines Anhydrides der Verbindung $C(OH)_4$ ansehen. Natürlich wird eine Verbindung dieser Form ebenso wenig beständig sein wie die Orthoameisensäure $HC(OH)_3$ (S. 220). Aber Ester, die sich von der Formel $C(OH)_4$ ableiten, sind in der That darstellbar, es sind die sog. Orthokohlensäureester. Im weiteren Sinn können wir daher alle Methanderivate, bei denen die vier Wasserstoffe durch vier einwerthige Elemente oder Reste ersetzt sind als Abkömmlinge der Orthokohlensäure auffassen, z. B. *Tetrachlor-*, *Tetrabrom-*, *Tetrajod-* und *Tetrafluormethan.* Tetrachlormethan wäre im Sinne dieser Auffassung das Chlorid der Orthokohlensäure. Allein diese Verbindungen sind früher bereits abgehandelt worden (S. 103). Dagegen werden im Nachfolgenden als Abkömmlinge der Ortkokohlensäure: Chlorpikrin CCl_3NO_2, Brompikrin, CBr_3NO_2, Bromnitroform $CBr(NO_2)_3$ und Tetranitromethan oder Nitrokohlenstoff $C(NO_2)_4$ abgehandelt. Der Tetraamidokohlenstoff ist nicht bekannt, es tritt vielmehr bei den Reactionen, bei denen man sein Entstehen erwarten könnte, Ammoniak aus und es bildet sich das Guanidin, das zu dem hypothetischen Tetraamidokohlenstoff, dem Amid der Orthokohlensäure in

ähnlichem Verhältniss steht, wie das Metakohlensäurehydrat zu dem Orthokohlensäurehydrat:

$$C(OH)_4 \qquad C{=}O(OH)_2 \qquad C{=}O_2$$

Orthokohlensäure nicht existenzfähig — Metakohlensäure nicht existenzfähig — Kohlendioxyd Kohlensäureanhydrid

$$C(NH_2)_4 \qquad C(=NH)(NH_2)_2$$

Amid d. Orthokohlensäure nicht existenzfähig — Guanidin

Kohlenoxyd CO, das erste Oxydationsproduct des Kohlenstoffs wurde im Anschluss an die Ameisensäure (S. 232) abgehandelt.

Kohlendioxyd CO_2 ist das letzte Verbrennungsproduct des Kohlenstoffs, in welches unter den geeigneten Bedingungen der Kohlenstoffgehalt jeder organischen Substanz umgewandelt werden kann. In Form von CO_2 wird der Kohlenstoff bei der quantitativen Analyse der Kohlenstoffverbindungen bestimmt (S. 3).

Auf eine Bildungsweise der Kohlensäure, die für die organische Chemie von besonderer Bedeutung ist, sei an dieser Stelle hingewiesen. Man kann den Carbonsäuren, d. h. den Säuren, welche die Carboxylgruppe $-C{\scriptstyle\diagup O-H \atop \diagdown\!\!= O}$ enthalten, CO_2 entziehen, wobei Wasserstoff an die Stelle der Carboxylgruppe tritt. Diejenigen Polycarbonsäuren, welche zwei oder mehr Carboxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten, spalten beim Erhitzen leicht CO_2 ab, um in Carbonsäuren überzugehen, bei denen jede übrig bleibende Carboxylgruppe an einem besonderen Kohlenstoffatom steht, z. B.:

$$CH_2{<}{CO_2H \atop CO_2H} \longrightarrow CO_2 \text{ und } CH_3CO_2H$$

Malonsäure — Essigsäure.

Monocarbonsäuren, bezw. ihren Alkalisalzen kann man CO_2 durch Erhitzen mit NaOH entziehen als CO_3Na_2 (S. 77):

$$CH_3.CO_2Na + NaOH = CO_3Na_2 + CH_4.$$

Aus conc. Lösungen der Alkalisalze von Carbonsäuren wird durch den elektrischen Strom CO_2 abgeschieden (S. 78), z. B.:

$$2CH_3CO_2K \longrightarrow \overbrace{CH_3CH_3 + 2CO_2}^{+} \text{ und } \overset{-}{2K}$$

Calciumsalze mancher Carbonsäuren zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Calciumcarbonat in Ketone, z. B.:

$$(CH_3CO_2)_2Ca \longrightarrow CO_3Ca + CH_3COCH_3.$$

Diese und ähnliche Reactionen, bei denen sich CO_2 aus organischen Verbindungen in glatter Weise abspaltet, sind für die Bildung verschiedener Körperklassen von hervorragender Bedeutung.

Den Reactionen, bei denen sich CO_2 abspaltet, steht die CO_2 Aufnahme einiger organ. Alkaliverbindungen gegenüber: Kernsynthesen, bei denen Carbonsäuren entstehen:

$$CH_3Na + CO_2 = CH_3CO_2Na \text{ (S. 235)}$$

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO_2Na}_{OH} \text{ (vgl. \textit{Salicylsäure})}.$$

Ester der Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure.

Die **primären Ester** der Kohlensäure sind in freiem Zustande nicht beständig. Das Baryumsalz der Methylkohlensäure erhielten Dumas und Peligot beim Einleiten von Kohlensäure in eine methylalkoholische Lösung von wasserfreiem Baryt (A. **35**, 283). Das Kaliumsalz der **Aethylkohlensäure** $CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{OK}$ scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Durch Wasser werden diese Salze in Carbonat und Alkohol zerlegt.

Die **neutralen Ester** entstehen 1) bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf kohlensaures Silber:

$$CO_3Ag_2 + 2C_2H_5J = CO_3(C_2H_5)_2 + 2AgJ;$$

ferner 2) durch Einwirkung der Chlorkohlensäureester (S. 381) auf Alkohole, wobei auch gemischte Ester erhalten werden können:

$$CO\langle{}^{Cl}_{O.CH_3} + C_2H_5.OH = \underset{\text{Methylaethylcarbonat}}{CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{O.CH_3}} + HCl$$

Hierbei zeigt es sich, dass beim Erwärmen die höheren Alkohole aus den gemischten Estern die niederen Alkohole zu verdrängen vermögen:

$$\underset{\text{Methylaethylester}}{CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{O.CH_3}} + C_2H_5.OH = \underset{\text{Diaethylester.}}{CO\langle{}^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}} + CH_3.OH$$

Die Reaction muss daher, zur Gewinnung der gemischten Ester, bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Für die Natur der entstehenden Körper ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Alkylgruppen eingeführt werden, ob man z. B. vom Chlorameisensäure-methylester ausgehend Aethylalkohol einwirken lässt, oder umgekehrt auf Chlorameisensäure-aethylester mit Methylalkohol reagirt; in beiden Fällen bildet sich derselbe Kohlensäure-methylaethylester (B. **18**, 2417). Es findet hierdurch die *Gleichwerthigkeit* der Kohlenstoffaffinitäten, welche schon früher vielfach durch directe Versuche, so an den gemischten Ketonen, erwiesen war, eine weitere Bestätigung (vgl. S. 26).

Die neutralen Kohlensäureester sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Methylaethylesters sind alle leichter als Wasser. Mit Ammoniak bilden sie zunächst die Carbaminsäureester (S. 388) und dann Harnstoff. Durch Erhitzen mit PCl_5 wird eine ihrer Alkylgruppen, und zwar bei den gemischten Estern stets die niedere, unter Bildung von Chlorameisensäureestern herausgenommen:

$$CO\begin{smallmatrix}\nearrow O.CH_3\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix} + PCl_5 = CO\begin{smallmatrix}\nearrow Cl\\ \searrow O.C_2H_5\end{smallmatrix} + PCl_3O + CH_3Cl.$$

Kohlensäuredimethylester $CO(OCH_3)_2$, Sdep, 91°, entsteht auch aus Chlorameisensäureester mit Bleioxyd. **Methylaethylester** $CH_3OCOOC_2H_5$, Sdep. 109°. **Aethylester** $CO(OC_2H_5)_2$, Sdep. 126°, bildet sich auch aus Oxalsäureaethylester unter Entwicklung von CO beim Erwärmen mit Natrium oder Natriumalkoholat. **Methylpropylester**, Sdep. 131°.

Glycolcarbonat, *Kohlensäureaethylenester* $CO\begin{smallmatrix}\nearrow O.CH_2\\ \cdot\\ \searrow O.CH_2\end{smallmatrix}$ Schmp. 39°, Sdep. 236°, aus *Glycol* und *Phosgen* $COCl_2$.

Orthokohlensäureabkömmlinge (S. 377).

Orthokohlensäureester oder vierbasische Kohlensäureester (Bassett, A. **132**, 54) entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chlorpikrin, z. B.:

$$CCl_3NO_2 + 4C_2H_5ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3NaCl + NO_2Na.$$

Orthokohlensäureaethylester $C(OC_2H_5)_4$, Sdep. 158—159°, besitzt einen ätherischen Geruch und geht mit Ammoniak erhitzt in Guanidin (S. 401) und Alkohol über. Der **Propylester** $C(O.C_3H_7)_4$, siedet bei 224°, der Isobutylester bei 245°; der **Methylester** scheint nicht darstellbar zu sein (Ann. **205**, 254).

Die Perhalogensubstitutionsproducte des Methans:

Tetrafluor-, Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajodmethan CJ_4, die zu der Kohlensäure in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie Fluoroform, Chloroform, Bromoform und Jodoform zur Ameisensäure, sind schon früher S. 103 abgehandelt worden. Dagegen sollen im Anschluss an die Orthokohlensäureester einige NO_2 Verbindungen besprochen werden, die man als Orthokohlensäurederivate auffassen kann.

Nitroabkömmlinge der Orthokohlensäure.

Chlorpikrin, *Nitrochloroform* $CCl_3(NO_2)$, Sdep. 112°, spec. Gew. 1,692 bei 0°, entsteht häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gechlorte Kohlenstoffverbindungen, wie Chloral, ferner auch bei der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf Nitrokörper wie Pikrinsäure und Nitromethan, auch aus Knallquecksilber (S. 412). Man stellt es durch Einwirkung von Chlorkalk (10 Th.), der mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt wird, auf Pikrinsäure oder [2,4,6]-Trinitrophenol $C_6H_2[1]OH[2,4,6](NO_2)_3$ (1 Th.) dar (A. **139**, 111).

Es besitzt einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Bei der Einwirkung von Essigsäure und Eisen wird es zu Methylamin reducirt:

$$CCl_3(NO_2) + 12H = CH_3.NH_2 + 3HCl + 2H_2O.$$

Beim Behandeln mit Alkalisulfit geht es in Formyltrisulfosäure (S. 231), mit Ammoniak in Guanidin (S. 402) über.

Brompikrin $CBr_3(NO_2)$, Schmp. $+10^0$, kann unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden und entsteht ähnlich dem Chlorpikrin durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Calciumhypobromit (Calciumhydrat und Brom), ferner durch Einwirkung von Brom auf Nitromethan (S. 157). Es ist dem Chlorpikrin sehr ähnlich.

Bromnitroform, *Bromtrinitromethan* $C(NO_2)_3Br$, Schmp. $+12^0$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Nitroform (S. 231) mit Brom einige Tage im Sonnenlicht stehen lässt; schneller durch Eintragen von Brom in die wässerige Lösung des Quecksilbersalzes von Nitroform. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unzersetzt.

Tetranitromethan, *Nitrokohlenstoff* $C(NO_2)_4$, Schmp. $+13^0$, Sdep. 126^0, wird durch Erwärmen von Nitroform mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäre und Schwefelsäure erhalten. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel; leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist sehr beständig und explodirt nicht beim Erhitzen, sondern destillirt.

Chloride der Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure.

1. Chlorkohlensäureester.

Von einer zweibasischen Säure leiten sich theoretisch zwei Reihen von Salze, zwei Reihen von Ester und zwei Chloride ab:

$CO{<}^{OH}_{OH}$	$CO{<}^{OC_2H_5}_{OH}$	$CO{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	$CO{<}^{Cl}_{OH}$	$CO{<}^{Cl}_{Cl}$
	Aethylkohlensäure nur als Salz best.	Kohlensäure-diaethylester	Chlorkohlensäure nur als Ester best.	Phosgen

Das primäre Chlorid der Kohlensäure, die Chlorkohlensäure, ist nicht bekannt, sie spaltet zu leicht HCl ab, wohl aber kennt man die Ester der Chlorkohlensäure, welche bei der Einwirkung von Alkoholen auf das secundäre Chlorid der Kohlensäure auf das Phosgen oder Kohlenoxychlorid gebildet werden (Dumas 1833). Man bezeichnet die Chlorkohlensäureester häufig als Chlorameisensäureester, weil man sie auch als Ester des Chlorsubstitutionsproductes der Ameisensäure auffassen kann:

$$COCl_2 + C_2H_5OH = Cl.COOC_2H_5 + HCl.$$

Man gewinnt sie am besten durch Eintragen des Alkohols in flüssiges, stark gekühltes Phosgen (B. **18**, 1177). Es sind flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreien Alkoholen erhitzt, bilden sie die neutralen Kohlensäureester. Da

in ihnen die Gruppe COCl enthalten ist, wie im Acetylchlorid CH_3COCl, so wirken sie ähnlich wie Fettsäurechloride.

Der **Methylester** $ClCO_2.CH_3$ siedet bei 71,4°, der **Aethylester** $ClCO_2.C_2H_5$ bei 93°, sp. Gew. 1,14396 (15°), der **Propylester** bei 115°, der **Isobutylester** bei 128,8°, der **Isoamylester** bei 154° (B. **18**, 2417; **25**, 1449).

Perchlorkohlensäureaethylester $Cl.CO.OC_2Cl_5$, Schmp. 26—27°, Sdep. 209—210° unter gewöhnlichem Druck, 83—84° (10 mm), sp. Gew. 1,73702, ist isomer mit Perchloressigsäuremethylester (S. 270, A. **278**, 56).

2. **Carbonylchlorid, Phosgengas, Kohlenoxychlorid** $COCl_2$, Sdep. +8°, ist von Davy 1812 zuerst erhalten worden durch Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlicht, daher der Name Phosgen von φῶς Licht und γεννάω erzeugen, abgeleitet.

Ferner entsteht es beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch Antimonpentachlorid. Bemerkenswerth ist das Entstehen des Phosgens bei der Einwirkung von Luft im Tageslicht auf Chloroform. Man kann das Chloroform auch mit CrO_3 zu Phosgen oxydiren:

$$2CHCl_3 + CrO_3 + 2O = 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Bequemer stellt man Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff (100 ccm) und 80pctigem „Oleum" einer SO_3 haltigen Schwefelsäure (120 ccm) dar (B. **26**, 1990), wobei das SO_3 in Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ übergeht.

Technisch bereitet man das Phosgen nach Paternò, indem man die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor durch Kohle vermittelt.

Es ist ein farbloses Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet. Umwandlungen: 1) Mit Wasser zersetzt es sich in CO_2 und 2HCl. 2) Mit Alkoholen liefert es Chlorkohlensäureester und Kohlensäureester. 3) Mit Salmiak sog. Harnstoffchlorid. 4) Mit Ammoniak Harnstoff. Das Phosgen ist in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt, so wird es in der Farbstofftechnik zur Darstellung von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen verwendet (s. Tetramethyldiamidobenzophenon).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der gewöhnlichen Kohlensäure.

Denkt man sich in der Formel $CO(OH)_2$ den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so erhält man:

1. CO^{SH}_{OH} Thiokohlensäure, Kohlenmonothiolsäure
2. CS^{OH}_{OH} Sulfkohlensäure, Thionkohlensäure
3. CO^{SH}_{SH} Dithiokohlensäure, Kohlendithiolsäure
4. CS^{SH}_{OH} Sulfthiokohlensäure, Thiokohlenthiolsäure
5. CS^{SH}_{SH} Trithiokohlensäure.

In den Namen ist der doppelt gebundene Schwefel mit Sulf oder Thion, der einfach gebundene mit Thio oder Thiol bezeichnet.

Die freien Säuren sind nicht bekannt oder sehr unbeständig, wohl aber kennt man zahlreiche Abkömmlinge, Salze, Ester, Amide. Der Thiokohlensäure, der Sulfkohlensäure und der Dithiokohlen-

säure entspricht als Anhydrid oder Sulfanhydrid: das Kohlenoxysulfid COS.

Zu der Sulfthiokohlensäure und der Trithiokohlensäure steht der Schwefelkohlenstoff CS_2 in ähnlichem Verhältniss wie das Kohlendioxyd zu der gewöhnlichen Kohlensäure.

Dem Phosgen entspricht das Thiophosgen $CSCl_2$.

Die beiden Anhydride: COS und CS_2 werden zuerst abgehandelt, alsdann die Salze und Ester der oben aufgeführten 5 Säuren, an die sich das Thiophosgen und die geschwefelten Abkömmlinge der Chlorkohlensäureester schliessen.

Kohlenoxysulfid COS (C. v. Than 1867) findet sich in Mineralquellen (z. B. in den Schwefelwassern von Harkány und Parád in Ungarn) und entsteht durch folgende Reactionen: 1) Beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre.

2) Durch Erhitzen von CS_2 mit SO_3. 3) Durch Einwirkung von $COCl_2$ auf CdS bei 260—280° (B. **24**, 2971). 4) Durch Einwirkung von Fettsäuren (S. 259) oder 5) von Schwefelsäure, die mit dem gleich grossen Volum Wasser verdünnt ist, auf Rhodankalium (B. **20**, R. 550):

$$CNSH + H_2O = COS + NH_3.$$

Um es zu reinigen, leitet man es in alkoholische Kalilösung und zerlegt 6) das ausgeschiedene Kaliumsalz der Aethylthiokohlensäure $C_2H_5.OCOSK$ mit verdünnter Salzsäure.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses Gas, von schwachem eigenthümlichem Geruch, das sich leicht entzündet und mit Luft explosive Gemenge bildet. Es löst sich im gleichen Volum Wasser; durch Alkalien wird es zersetzt nach der Gleichung:

$$COS + 4KOH = CO_3K_2 + K_2S + 2H_2O.$$

Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid, Sdep. 47°, CS_2 wurde 1796 von Lampadius zuerst erhalten, als er Schwefelkies mit Kohle destillirte. Er wird jetzt dargestellt durch Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohlen und ist eine der wenigen Kohlenstoffverbindungen, die durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff mit anderen Elementen entstehen.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,297 bei 0°. Um den käuflichen Schwefelkohlenstoff zu reinigen, destillirt man ihn über Quecksilber oder Quecksilberchlorid; er besitzt alsdann nur einen sehr schwachen Geruch. In Wasser nahezu unlöslich, mischt er sich mit Alkohol und Aether. Er dient als vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, fette Oele und Harze und wird zum Vulkanisiren des Kautschuks verwendet. Mit Wasser bildet er in der Kälte ein Hydrat $2CS_2 + H_2O$, das bei —3° wieder zerfällt.

Zum Nachweis geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff führt man ihn mittelst alkoholischer Kalilösung in *xanthogensaures Kalium*

und dann in das Kupfersalz über (S. 385). Noch empfindlicher ist die Bildung der hellrothen Verbindung von CS_2 mit Triaethylphosphin $(C_2H_5)_3P$ (S. 173; B. **13**, 1732). Vgl. auch die Senfölreaction S. 416.

Mit H_2S zusammen über glühendes Kupfer geleitet, geht CS_2 in Methan (S. 74) über. Gegen trockene Halogene ist der Schwefelkohlenstoff ziemlich beständig, so dass man ihn bei der Addition von Halogenen an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen häufig als Lösungsmittel verwendet. Dagegen wird er von Chlor in *Thiophosgen*, bei Gegenwart von Jod in *Perchlormethylmercaptan* (S. 386), $Cl_3C.SCl$ und S_2Cl_2, schliesslich in CCl_4 (S. 104) umgewandelt. Mit Alkoholaten liefert er *xanthogensaure Salze* (s. o.).

Thiokohlensäuren. Die Salze und Ester dieser in freiem Zustand sämmtlich sehr unbeständigen Säuren entstehen 1) durch Vereinigung der Anhydride CO_2, COS, CS_2 mit a) Alkali- oder Erdalkalisulfiden, b) mit Alkalimercaptiden, c) der beiden letzteren mit Alkoholaten. 2) Durch Umsetzung der so gewonnenen Salze mit Halogenalkylen und Alkylendihalogeniden. 3) Durch Einwirkung von Alkoholen und Alkoholaten, Mercaptanen und Alkalimercaptiden auf die Chloride: $COCl_2$, $Cl.CO_2C_2H_5$ (S. 381), $CSCl_2$ und $Cl.CS_2C_2H_5$ (S. 386).

Monothiokohlensäuren:

1. **Aethylthiokohlensäure**, *Kohlenmonothiolsäure* HS.COOH. Ihr Kaliumsalz $KS.COOC_2H_5$ entsteht 1) aus den Aethylxanthogensäureestern mittelst alkoholischen Kalis (S. 385), 2) aus CO_2 mit Kaliummercaptid. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Mit Aethyljodid liefert es Aethylthiokohlensäure-aethylester $C_2H_5S.COOC_2H_5$, Sdep. 156°, der auch aus $ClCO.O.C_2H_5$ und C_2H_5SNa oder $(C_2H_5S)_2Zn$ gebildet wird. Durch Alkalien zerfällt er in Carbonat, Alkohol und Mercaptan (B. **19**, 1227).

2. **Sulfkohlensäure**, *Thionkohlensäure* HO.CSOH. Ihr Aethylester $CS(O.C_2H_5)_2$, Sdep. 161—162°, entsteht aus $CSCl_2$ und Natriumalkoholat; ferner durch Destillation von $S_2(CS.O.C_2H_5)_2$. Eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die mit alkoholischem Ammoniak in Alkohol und Rhodanammonium $CN.S.NH_4$ zerfällt.

Dithiokohlensäuren.

3. **Dithiokohlensäure**, *Kohlendithiolsäure* $CO(SH)_2$. Die freie Säure ist nicht bekannt. **Dithiokohlensäuremethylester** $CO(SCH_3)_2$, Sdep. 169° und **Dithiokohlensäureaethylester**, Sdep. 196°, entstehen: 1) bei der Einwirkung von Carbonylchlorid $COCl_2$ auf Mercaptide:

$$COCl_2 + 2C_2H_5.SK = CO(S.C_2H_5)_2 + 2KCl;$$

ferner 2) aus den Thiocyansäureestern (den Rhodanalkylen, S. 415) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure:

$$2CN.S.CH_3 + 3H_2O = CO(S.CH_3)_2 + CO_2 + 2NH_3.$$

Sie bilden knoblauchartig riechende Flüssigkeiten. Durch alkoholisches Ammoniak werden sie ähnlich den Kohlensäureestern gespalten, unter Bildung von Harnstoff und Mercaptanen:

$$CO(S.C_2H_5)_2 + 2NH_3 = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + 2C_2H_5SH.$$

Dithiokohlensäureaethylenester $CO\begin{matrix}\diagup S_CH_2 \\ \diagdown S_\dot{C}H_2\end{matrix}$, Schmp. 31⁰, aus Trithiokohlensäureaethylenester (s. u.).

4. **Sulfthiokohlensäure**, *Thionkohlenthiolsäure* HOCSSH, die freie Säure existirt ebenfalls nicht, von ihr leiten sich die von Zeiss 1824 entdeckten Salze der **Xanthogensäuren** R.O.CS.SMe ab, die durch Umsetzung von CS_2 mit einer alkoholischen Alkalilauge entstehen z. B. das in seideglänzenden gelben Nadeln krystallisirende Aethylxanthogensaure Kalium:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5.OH = C_2H_5OCSSK + H_2O.$$

Aus den Lösungen der Alkalisalze werden durch Kupferoxydsalze gelbe Kupfersalze der Xanthogensäuren gefällt; dieser Eigenschaft verdankt die Säure ihren Namen, der von ξανθός gelb abgeleitet ist. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Salze entstehen Ester der Xanthogensäuren, in Wasser unlösliche, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeiten. Durch Ammoniak werden sie in Mercaptane und Sulfcarbaminsäureester (S. 387) gespalten:

$$C_2H_5OCSSC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OCSNH_2 + C_2H_5SH.$$

Durch Alkoholate werden, unter Abspaltung von Mercaptan und Alkohol, Salze der Alkylthiokohlensäure (S. 384) gebildet (B. **13**, 530):

$$CS\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5 \\ \diagdown S.C_2H_5\end{matrix} + CH_3.OK + H_2O = \begin{cases}C_2H_5.OH \\ C_2H_5.SH\end{cases} + CO\begin{matrix}\diagup O.CH_3 \\ \diagdown SK\end{matrix}$$

Aethylxanthogensäure $C_2H_5.O.CS.SH$ wird aus ihren Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abgeschieden, welche sich schon gegen 25⁰ in Alkohol und CS_2 zersetzt.

Sulfcarboxaethyl-disulfid $(S.CSOC_2H_5)_2$, Schmp. 28⁰, entsteht aus dem Kaliumsalz mit alkoh. Jodlösung wie aus Thiacetsäure *Acetyldisulfid* (S. 258).

Aethylxanthogensäureaethylester $C_2H_5OCSSC_2H_5$, Sdep. 200⁰, farbloses Oel. **Methylxanthogensäure-aethylester** $CH_3.O.CS.S.C_2H_5$ und **Aethylxanthogensäure-methylester** $C_2H_5.O.CS.S.CH_3$ sieden beide bei 184⁰; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und Natriumalkoholat (s. o.).

5. **Trithiokohlensäure** $CS(SH)_2$ wird aus ihren Alkalisalzen, den Einwirkungsproducten von Schwefelkohlenstoff auf Alkalisulfide, durch Salzsäure als rothbraune, ölige Flüssigkeit gefällt, die in Wasser unlöslich und sehr unbeständig ist. Aus den Alkalisalzen entstehen mit den entsprechenden Halogenverbindungen folgende Ester:

Trithiokohlensäuremethylester $CS(SCH_3)_2$, Sdep. 204—205⁰.

Trithiokohlensäureaethylester $CS(SC_2H_5)_2$, siedet bei 240⁰ unt. Zers.

Trithiokohlensäureaethylenester $CS\begin{matrix}\diagup S_CH_2 \\ \diagdown S_\dot{C}H_2\end{matrix}$ Schmp. 39,5⁰, geht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in *Dithiokohlensäureaethylenester* (s. o.) über.

Chloride der geschwefelten Kohlensäuren: Thiophosgen, *Thiocarbonylchlorid* $CSCl_2$, Sdep. 73⁰, spec. Gew. 1,508 (15⁰), entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und beim Erhitzen von CS_2 mit PCl_5 im

zugeschmolzenen Rohr auf 200°: $CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PCl_3S$. Am leichtesten gewinnt man es aus *Perchlormethylmercaptan* $CSCl_4$ (s. u.) durch Reduction mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure (B. **20**, 2380; B. **21**, 102): $CSCl_4 + SnCl_2 = CSCl_2 + SnCl_4$, nach welchem Verfahren es technisch dargestellt wird.

Es bildet eine stechend riechende, rothe Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist. Beim Stehen im Sonnenlicht verwandelt es sich in die polymere krystallinische Verbindung $C_2S_2Cl_4 = Cl.CS.S.CCl_3$, *Perchlor-dithiokohlensäuremethylester* (s. u.), die bei 116° schmilzt und bei 180° wieder in Thiophosgen übergeht (B. **26**, R. 600). Durch Kochen mit Wasser zerfällt Thiophosgen in CO_2, H_2S und 2HCl. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Rhodanammonium.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf secundäre Amine (1 Mol.) entstehen zunächst Dialkyl-sulfcarbaminchloride:

$$CSCl_2 + NH(C_2H_5)C_6H_5 = Cl.CSN(C_2H_5)C_6H_5 + HCl,$$

welche mit einem zweiten Molecül des Amins *Tetraalkylirte Sulfoharnstoffe* bilden (B. **21**, 102).

Durch Einwirkung von Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht Thiobenzophenon (B. **21**, 337).

Durch Umsetzung von Phosgen und Thiophosgen mit Alkoholen beziehungsweise Mercaptanen entstehen geschwefelte Abkömmlinge der Chlorkohlensäureester (S. 381).

Chlorkohlenthiolsäureaethylester . . $ClCOSC_2H_5$.
Chlorthionkohlensäureaethylester . $Cl.CSOC_2H_5$.
Chlorperthiokohlensäureaethylester . $Cl.CSSC_2H_5$.
Perchlordithiokohlensäuremethylester $Cl.CSSCCl_3$ (s. unter Thiophosgen).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Orthokohlensäure.

Perchlormethylmercaptan CCl_3SCl, Sdep. 147°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und bildet eine hellgelbe Flüssigkeit, die durch $SnCl_2$ zu Thiophosgen (s. o.) reducirt wird. Durch Salpetersäure geht sie in **Trichlormethylsulfosäurechlorid** CCl_3SO_2Cl, Schmp. 135°, Sdep. 170° über, das auch aus CS_2 bei der Einwirkung von feuchtem Chlor entsteht. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen campherartigen, durchdringenden Geruch. Mit Wasser geht das Chlorid in die **Trichlormethylsulfosäure** $CCl_3.SO_3H + H_2O$, zerfliessliche Krystalle über, die durch Reduction: $CHCl_2.SO_3H$ Dichlormethylsulfosäure, $CH_2Cl.SO_3H$ Monochlormethylsulfosäure und CH_3SO_3H (S. 152) liefert.

Amidderivate der Kohlensäure.

Die Kohlensäure bildet ganz ähnliche Amidderivate wie eine zweibasische Dicarbonsäure, z. B. die Oxalsäure (S. 428):

$CO\langle^{NH_2}_{OH}$	$CO\langle^{NH_2}_{OC_2H_5}$	$CO\langle^{NH_2}_{Cl}$	$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$
Carbaminsäure	Urethan, Carbaminsäureester	Harnstoffchlorid, Carbaminsäurechlorid	Harnstoff, Carbamid
$CONH_2$ / $COOH$	$CONH_2$ / $COOC_2H_5$		$CONH_2$ / $CONH_2$
Oxaminsäure	Oxamethan, Oxaminsäureester		Oxamid

Carbaminsäure, *Amidoameisensäure* $H_2N.COOH$ ist in freiem Zustand nicht darstellbar. Ihr Ammoniumsalz $H_2N.COONH_4$, entsteht durch unmittelbare Vereinigung von CO_2 mit $2NH_3$ und ist daher im käuflichen Ammoniumcarbonat vorhanden. Es bildet eine weisse Masse, die bei 60° in $2NH_3$ und CO_2 zerfällt, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen. Die wässerige Lösung wird durch Salze der Erd- und Schwermetalle nicht gefällt; erst beim Erhitzen werden Carbonate ausgeschieden, indem das carbaminsaure Ammonium durch Anfnahme von Wasser in kohlensaures Ammonium übergeht. Erhitzt man carbaminsaures Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf 130—140°, so entsteht durch Abspaltung von Wasser Harnstoff $CO(NH_2)_2$.

Die **Ester der Carbaminsäure, Urethane** genannt, entstehen 1) bei der Einwirkung von Ammoniak bei gew. Temperatur auf *Kohlensäureester*:

$$CO\begin{matrix}\diagup O.C_2H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5.OH,$$

und 2) auf die Ester der *Chlorkohlensäure* (S. 381) und der *Cyankohlensäure* (S. 429):

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + NH_4Cl,$$

$$CO\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + CN.NH_4.$$

Ferner 3) beim Einleiten von *Cyanchlorid* in Alkohole:

$$CNCl + 2C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + C_2H_5Cl,$$

und 4) durch directe Vereinigung von *Cyansäure* mit Alkoholen:

$$CO.NH + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}.$$

Bei überschüssiger Cyansäure bilden sich hierbei zugleich Allophansäureester (S. 394).

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Auf ihre ätherische Lösung wirkt Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein; aus Urethan entsteht wahrscheinlich Natriumurethan $NHNa.COOC_2H_5$ (B. **28**, 2785). Durch Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt. Beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} + NH_3 = CO\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Umgekehrt entstehen beim Erhitzen von Harnstoff, oder leichter von salpetersaurem Harnstoff mit Alkoholen wieder Urethane.

Urethan, *Carbaminsäureaethylester* $NH_2CO_2C_2H_5$, Schmp. 50 bis 51°, Sdep. 184°, bildet grosse Tafeln. **Methylester** Schmp. 52°, Sdep. 177°, **Propylester** Schmp. 53°, Sdep. 195°. **Allylester** $NH_2COOC_3H_5$, Schmp. 21°, Sdep. 204°. **Acetylurethan** $CH_3CONH.CO_2C_2H_5$, Schmp. 78°, Sdep. 130° (72 mm) aus Urethan mit Acetylchlorid. In ihm lässt sich H durch Na

ersetzen. Aus der Natriumverbindung entstehen mit Jodalkylen: **Alkylacetylurethane** (B. **25**, R. 640).

Alkylcarbaminsäureester entstehen, wenn man bei den Urethanbildungsweisen 1) und 2) S. 387 Ammoniak durch primäre und secundäre Amine ersetzt. 3) Beim Erhitzen von *Isocyansäureestern* (S. 400) mit Alkoholen auf 100⁰:

$$CO{:}N.C_2H_5 + C_2H_5OH = C_2H_5NH.COOC_2H_5.$$

4) Aus *Alkylharnstoffchloriden* (s. u.) und Alkoholen:

$$RNH.COCl + C_2H_5OH = RNH.COOC_2H_5 + HCl.$$

Methylcarbaminsäure-aethylester $CH_3NH.COOC_2H_5$, Sdep. 170⁰.

Aethylcarbaminsäure-aethylester $C_2H_5NH.COOC_2H_5$, Sdep. 175⁰.

Aethylenurethan $C_2H_5OCO.NHCH_2CH_2NHCOOC_2H_5$, Schmp. 113⁰, aus Aethylendiamin und $ClCO_2C_2H_5$ (B. **24**, 2268).

Derivate der Carbaminsäure mit *zweiwerthigen* Radicalen entstehen durch Vereinigung der Carbaminsäureester mit Aldehyden:

Aethylidendiurethan $CH_3.CH(HN.CO.O.C_2H_5)_2$, aus Urethan und Acetaldehyd. Glänzende Nadeln, die bei 126⁰ schmelzen (B. **24**, 2268).

Chloral-urethan $CCl_3.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5$, aus Urethan und Chloral, schmilzt bei 103⁰ und geht mit Säurechloriden in **Trichloraethylidenurethan** $CCl_3CH{:}NCOOC_2H_5$, Schmp. 143⁰ über (B. **24**, 1803).

Harnstoffchloride, Carbaminsäurechloride entstehen durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei 400⁰, auf die Chlorhydrate primärer Amine bei 260—270⁰ und die Benzollösung secundärer Amine (B. **20**, 858; **21**, R. 293). Sie sind stechend riechende Verbindungen:

$$COCl_2 + NH_3.HCl = Cl.CO.NH_2 + 2HCl.$$

Harnstoffchlorid, *Carbaminsäurechlorid*, *Chlorkohlensäureamid* $Cl.CONH_2$, Schmp. 50⁰, siedet bei 61—62⁰ unter Spaltung in HCl und *Isocyansäure* CONH, die sich theilweise zu *Cyamelid* polymerisirt. Dieselbe Veränderung erleidet es beim Stehen.

Monoalkylharnstoffchloride: **Methylharnstoffchlorid** $ClCONHCH_3$, Schmp. 90⁰, Sdep. 93—94⁰. **Aethylharnstoffchlorid** $Cl.CONHC_2H_5$, Sdep. 92⁰. Diese Verbindungen sieden scheinbar unzersetzt, in der That erleiden sie eine Spaltung in HCl und Isocyansäureester, die sich beim Abkühlen wieder miteinander verbinden:

$$CONCH_3 + HCl = Cl.CONHCH_3.$$

Dialkylharnstoffchloride: **Dimethylharnstoffchlorid** $Cl.CON(CH_3)_2$, Sdep. 150⁰. **Diaethylharnstoffchlorid** $Cl.CON(C_2H_5)_2$, Sdep. 190—195⁰, entsteht auch aus Diaethyloxaminsäure mit PCl_5.

Verhalten. 1) Mit Wasser werden die Harnstoffchloride in CO_2 und Ammoniumchlorhydrat zerlegt. 2) Mit Alkoholen bilden sie *Urethane* (S. 387). 3) Mit Aminen gehen sie in *alkylirte Harnstoffe* über.

$$CO\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + C_2H_5NH_2 = CO\begin{matrix}\diagup NHC_2H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + HCl.$$

Kernsynthetische Reactionen: 4) Mit Benzol und Phenoläthern reagiren sie bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von Säureamiden:

$$ClCONH_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5.CONH_2 + HCl.$$

Carbamid, Harnstoff, $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$, Schmp. 132—133°. Der Harnstoff wurde von 1773 von Rouelle im Harn entdeckt und 1828 durch Wöhler (Pogg. A. (1825) **3**, 177; (1828) **12**, 253) aus isocyansaurem Ammonium zuerst synthetisch dargestellt, eine folgenreiche Entdeckung, welche bewies, dass organische Verbindungen wie die anorganischen künstlich aus den Elementen aufgebaut werden können (S. 1). Der Harnstoff findet sich im Harn der Säugethiere, und wird aus dem durch Eindampfen concentrirten Harn mit Salpetersäure als Nitrat abgeschieden. In kleinen Mengen ist er auch im Harn der Vögel und Reptilien enthalten. Ein erwachsener Mensch sondert im Durchschnitt täglich 30 g Harnstoff aus, dessen Bildung auf der Zersetzung von Eiweissstoffen beruht. Der Harnstoff ist isomer mit dem Isuret oder Methenylamidoxim (S. 229) $NH_2.CH{=}NOH$.

Künstlich entsteht der Harnstoff 1) durch eine intramoleculare Atomverschiebung, beim Eindampfen einer Lösung von isocyansaurem Ammonium:

$$CO.NNH_4 \longrightarrow CO(NH_2)_2.$$

Man verdampft ein Gemenge der wässerigen Lösungen von cyansaurem Kalium (S. 407) und Ammoniumsulfat (in aequivalenten Mengen); aus der concentrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Kaliumsulfat. Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung verdampft und dem Rückstand der Harnstoff durch heissen Alkohol entzogen.

Ferner entsteht er nach den allgemeinen Bildungsweisen für Säureamide: 2) Durch Einwirkung von Ammoniak auf a) Carbaminsäureester oder Urethane, b) Kohlensäurealkylester, c) geschmolzenen Kohlensäurephenylester (B. **17**, 1286) und d) auf Chlorkohlensäureester. Die unter b, c und d genannten Verbindungen gehen zunächst in Carbaminsäureester über:

$$NH_2COOC_2H_5 + NH_3 = NH_2CONH_2 + C_2H_5OH$$
$$CO(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = NH_2CONH_2 + 2C_2H_5OH$$
$$CO(OC_6H_5)_2 + 2NH_3 = NH_2CONH_2 + 2C_6H_5OH \text{ (Darstellungsmeth.}$$
$$ClCOOC_2H_5 + 3NH_3 = NH_2CONH_2 + C_2H_5OH + NH_4Cl.$$

3) Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen und Harnstoffchlorid:

$$COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$
$$ClCONH_2 + 3NH_3 = CO(NH_2)_2 + NH_4Cl.$$

4) Durch Erhitzen von carbaminsaurem oder thiocarbaminsaurem Ammonium auf 130—140°.

Durch die beiden folgenden Bildungsweisen ist der Harnstoff genetisch mit dem Cyanamid und Guanidin verknüpft:

5) Bei Einwirkung geringer Mengen Säuren geht *Cyanamid* in Harnstoff über:

$$CNNH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2.$$

6) Aus *Guanidin* entsteht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser Harnstoff:

$$NH{:}C(NH_2)_2 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3.$$

Der Harnstoff krystallisirt in langen rhombischen Prismen oder Nadeln und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Man kann ihn leicht durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol völlig rein erhalten (B. 26, 2443). Er löst sich in 1 Th. kalten Wassers und in 5 Th. Alkohol; in Aether ist er fast unlöslich. Schmilzt bei 132° und zersetzt sich 1) bei höherem Erhitzen in Ammoniak, *Ammelid* (S. 419), *Biuret* (S. 395) und *Cyanursäure* (S. 410). 2) Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt sich der Harnstoff in seine Componenten:

$$CO(NH)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_2.$$

Beim Faulen des Urins tritt dieselbe Zersetzung ein. 3) Durch salpetrige Säure wird Harnstoff ähnlich allen andern Amiden zerlegt:

$$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

4) Ebenso zerfällt er mit unterbromigsaurem Alkali in Stickstoff, Kohlensäure und Wasser:

$$CO(NH_2)_2 + 3BrONa = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr.$$

Salze: Aehnlich dem Glycocoll bildet der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen krystallinische Verbindungen. Obgleich er zwei Amidogruppen enthält, vermag er sich doch nur mit 1 Aeq. der Säuren zu vereinigen, eine Amidgruppe hat durch das Säureradical die basischen Eigenschaften eingebüsst.

Harnstoffnitrat $CO(NH_2)_2NO_3H$, in Salpetersäure schwer lösliche, blättrige Krystalle. **Harnstoffoxalat** $[CO(NH_2)_2]_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$, in Wasser lösliche, dünne Blättchen.

Ferner bildet der Harnstoff mit einer Reihe von Salzen Doppelverbindungen, von denen hier das **Harnstoff-Chlornatrium** $CO(NH_2)_2 + NaCl + H_2O$ angeführt werden mag.

„Die Grösse der Umsetzung der Eiweissstoffe im Thierkörper ist eine der fundamentalsten Fragen der Physiologie.“ Von den stickstoffhaltigen Umwandlungsproducten der Eiweissstoffe ist der Harnstoff bei den Säugethieren und Batrachiern (vgl. Harnsäure) das die anderen bei weitem überwiegende Hauptproduct. Seine zuverlässige Bestimmung ist daher von grosser Bedeutung.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in den Stoffwechselproducten ist die Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode die geeignetste. Zur Bestimmung des Harnstoffs kann die Methode von Liebig dienen, bei welcher sich durch Titration mit Mercurinitrat in neutraler Lösung ein Niederschlag

abscheidet, ein Gemenge von Doppelverbindungen aus Carbamid und Mercurinitrat, unter Freiwerden von Salpetersäure. Ferner die Methode von Knop-Hüfner, welche auf der Zersetzung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natron beruht (s. o.). Sämmtliche Methoden wurden kritisch durchgearbeitet von Pflüger, theils im Verein mit seinen Schülern (vgl. Arch. f. d. ges. Phys. **21**, 248; **35**, 199; **36**, 101 u. a. Abh.).

Alkylirte Harnstoffe. Die alkylirten Harnstoffe entstehen nach ähnlichen Reactionen wie der Harnstoff, 1) wenn man primäre oder secundäre Amine auf *Isocyansäure* (in Form von isocyansaurem Kalium (S. 407) angewendet) oder auf *Isocyansäureester* einwirken lässt:

$$CO{=}NH + NH_2.C_2H_5 = \underset{\text{Aethylharnstoff}}{NH_2CONHC_2H_5}$$

$$CO{=}NC_2H_5 + NH(C_2H_5)_2 = \underset{\text{Triaethylharnstoff.}}{N(C_2H_5)_2.CO.NHC_2H_5}$$

Auf ähnliche Weise entstehen alkylirte Harnstoffe beim Erwärmen von Isocyansäureestern mit Wasser, indem letztere zunächst in CO_2 und Amine zerlegt werden (S. 411), welche sich mit den Estern verbinden:

$$CO{=}NC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CO_2 + NH_2C_2H_5 \xrightarrow{CONC_2H_5} CO(NHC_2H_5)_2.$$

2) Durch Einwirkung von *Harnstoffchlorid* und *Alkylharnstoffchloriden* auf Ammoniak, primäre und secundäre Amine (S. 388).

3) Aus den Säureradical-substituirten Harnstoffabkömmlingen, den sog. Ureïden mit Alkalien:

$$\underset{\text{Methylacetylharnstoff (S. 392)}}{CO\begin{smallmatrix}\diagup NHCOCH_3\\ \diagdown NHCH_3\end{smallmatrix}} + KOH = \underset{\text{Methylharnstoff.}}{CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NHCH_3\end{smallmatrix}} + CH_3CO_2K$$

Die alkylirten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem gew. Harnstoff ganz ähnlich und verbinden sich meist mit 1 Aeq. der Säuren zu Salzen. Mit Ausnahme der tetraalkylirten, bilden sie feste krystallinische Körper. Die monoalkylirten werden beim Erhitzen in Cyansäure (oder Cyanursäure) und Amine zersetzt; die höher alkylirten destilliren unzersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen alle in CO_2 und Amine:

$$CO\begin{smallmatrix}\diagup NH.CH_3\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2.CH_3.$$

Methylharnstoff $NH_2CONHCH_3$, Schmp. 102°, wird aus Methylacetylharnstoff (S. 392), seinem aus Acetamid leicht zugänglichen Acetylderivat erhalten. **Aethylharnstoff** $NH_2CO.NHC_2H_5$, Schmp. 92°. **α-Diaethylharnstoff** $CO(NHC_2H_5)_2$, Schmp. 112°, Sdep. 263°. **β-Diaethylharnstoff** $NH_2CON(C_2H_5)_2$, Schmp. 70°. **Triaethylharnstoff** $CON_2H(C_2H_5)_3$, Schmp. 63°, Sdep. 223°. **Tetraethylharnstoff** $CO[N(C_2H_5)_2]_2$, Sdep. 210—215°, bildet eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit (S. 388).

Allylharnstoff $NH_2CO.NH.C_3H_5$, Schmp. 85°, lagert sich mit Bromwasserstoff in *Propylen-ψ-harnstoff* (S. 396) $\begin{smallmatrix}CH_3.CH{-}O\\ CH_2{-}NH\end{smallmatrix}{>}C{:}NH$ um (B. **22**, 2990). **Diallylharnstoff**, *Sinapolin* $CO(NHC_3H_5)_2$, Schmp. 100°, schwer löslich in Wasser, entsteht beim Erwärmen von *Isocyansäureallylester* $CONC_3H_5$ mit Wasser (Bildungsweise 1), sowie beim Erhitzen von Senföl mit Wasser und Bleioxyd; der zunächst entstandene *Diallylthioharnstoff* (S. 400) wird durch das Bleioxyd entschwefelt.

Nitrosoharnstoffe entstehen bei der Einwirkung von salpetrigsauren Salzen auf in den Amidogruppen monalkylirte Harnstoffnitrate oder -sulfate:

Nitrosomethylharnstoff $NH_2.CO.N(NO)CH_3$. **Nitroso-α-diaethylharnstoff** $NH(C_2H_5).CON(NO)C_2H_5$, Schmp. 5°, bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Oel. Durch Reduction dieser Verbindungen entstehen die Semicarbazide oder Hydrazinharnstoffe, aus denen durch Spaltung *Alkylhydrazine* (S. 170) erhalten werden.

Cyclische Alkylenharnstoffabkömmlinge.

Durch Vereinigung von Aldehyden mit Harnstoffen entstehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt die Verbindungen:

Methylenharnstoff $CO\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CH_2$, weisse körnige Krystalle.

Aethylidenharnstoff $CO\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CHCH_3$, Schmp. 154°.

Beim Kochen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in die Generatoren.

Aethylenharnstoff $CO\langle{}^{NHCH_2}_{NHCH_2}$, Schmp. 131°, isomer mit Aethylidenharnstoff, entsteht durch Erhitzen von Aethylcarbonat mit Aethylendiamin auf 180°. **Trimethylenharnstoff** $CO\langle{}^{NHCH_2}_{NHCH_2}\rangle CH_2$, Schmp. 260° (A. **232**, 224).

Aethylendiharnstoff $NH_2CO.NH.CH_2CH_2NHCO.NH_2$, schmilzt bei 192° unt. Zers., entsteht aus Aethylendiaminchlorhydrat und cyansaurem Silber.

Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf *Dialdehyde*, *Aldehydketone* und *Diketone* ist wenig bekannt: **Acetylendiharnstoff, Glycoluril** $CO\langle{}^{NH.CH.NH}_{NH.CH\ NH}\rangle CO$ (?), entsteht aus Glyoxal und Harnstoff, sowie durch Reduction von Allantoïn (B. **19**, 2477). Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf *Acetylaceton* s. B. **26**, R. 291.

Derivate des Harnstoffs mit Säureradicalen: Ureïde.

Die Harnstoffderivate der einbasischen Säuren entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Harnstoff; es gelingt jedoch so nur ein Säureradical einzuführen. Sie sind fest, zersetzen sich beim Erhitzen und vermögen mit Säuren keine Salze zu bilden. Durch Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten.

Acetylharnstoff $NH_2.CO.NHCOCH_3$, Schmp. 214° (A. **229**, 30), seideglänzende, in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln. **Chloracetylharnstoff** $NH_2.CO.NH.CO.CH_2Cl$, zersetzt sich gegen 160°. **Bromacetylharnstoff** $NH_2CO.NHCOCH_2Br$, in Wasser schwer lösliche Nadeln, liefert mit NH_3: *Hydantoïn* (S. 393).

Methylacetylharnstoff $CH_3NH.CO\ NHCOCH_3$, Schmp. 180°, entsteht aus Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid und aus Acetamid mit Brom und Alkalilauge (S. 163):

$$2CH_3.CONH_2 + Br_2 = CO\langle{}^{NH.COCH_3}_{NH.CH_3} + 2HBr.$$

Diacetylharnstoff $CO(NHCOCH_3)_2$, entsteht aus Acetamid mit Phosgen und sublimirt in Nadeln.

Ureïde von Oxysäuren. Man kennt offene und geschlossene, ringförmige oder cyclische Ureïde besonders von α-Oxysäuren: der

Glycolsäure, gewöhnlichen *Milchsäure* und *α-Oxyisobuttersäure*. Da die offenen Ureïde aus den geschlossenen durch Aufspaltung einer Lactambindung mit Alkali oder Erdalkali entstehen, so mögen die ersteren im Anschluss an die cyclischen Ureïde abgehandelt werden, z. B.:

$$CO\begin{cases}NHCH_2\\NH\dot{C}O\end{cases} \qquad CO\begin{cases}NHCH_2COOH\\NH_2\end{cases}$$

Hydantoïn, geschlossenes Ureïd der Glycolsäure — Hydantoïnsäure, offenes Ureïd der Glycolsäure.

Hydantoïn, *Glycolylharnstoff* $CO\begin{cases}NHCH_2\\NH\dot{C}O\end{cases}$, Schmp. 216°, entsteht 1) aus zwei wichtigen Oxydationsproducten der Harnsäure dem *Allantoïn* (s. d.) und dem *Alloxan* (s. d.) beim Erhitzen mit HJ Säure. 2) Synthetisch entsteht Hydantoïn aus *Bromacetylharnstoff* (S. 392) beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Abspaltung von HBr. 3) Durch Einwirkung von Harnstoff auf Dioxyweinsäure (A. **254**, 258).

Beim Kochen mit Barytwasser geht Hydantoïn in Glycolursäure oder Hydantoïnsäure über:

$$CO\begin{cases}NHCH_2\\NH\dot{C}O\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}NHCH_2COOH\\NH_2.\end{cases}$$

Nitrohydantoïn $CO\begin{cases}N(NO_2)\text{—}\dot{C}H_2\\NH\text{———}\dot{C}O\end{cases}$, Schmp. 170°, durch conc. Salpetersäure auf Hydantoïn.

Hydantoïnsäure, *Glycolursäure* $NH_2CONH.CH_2CO_2H$, zuerst aus Harnsäurederivaten: *Allantoïn*, *Glycoluril*, *Hydantoïn* erhalten, entsteht synthetisch durch Erhitzen von Harnstoff mit Glycocoll auf 120°, und beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycocoll mit isocyansaurem Kalium, analog wie Harnstoff (S. 389). In Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, zerfällt sie mit HJ Säure erhitzt in CO_2, NH_3 und Glycocoll.

Taurocarbaminsäure (s. Taurin S. 301).

Homologe Hydantoïne. Dieselbe Reihenfolge der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wie in dem Hydantoïn kommt in den *Glyoxalinen* oder *Imidazolen* (S. 314) vor, jedoch ist der Hydantoïnring weniger beständig als der Glyoxalinring. Durch Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2 und der zwei NH Gruppen leiten sich alkylirte Hydantoïne ab, welche als α-, β- und γ-Derivate bezeichnet werden, entsprechend dem Schema:

$$CO\begin{cases}\overset{\beta}{N}H.\overset{\alpha}{C}H_2\\\underset{\gamma}{N}H.\dot{C}O\end{cases} \quad \text{Hydantoïn.}$$

Die β-Alkylhydantoïne entstehen beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Monalkylglycocollen unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser.

β-Methylhydantoïn $\overline{NH.CON(CH_3).CH_2CO}$, Schmp. 157°, zuerst aus Kreatinin (S. 404) erhalten, entsteht auch aus Sarkosin (S. 350) mit Chlorcyan (B. **15**, 2111) oder Harnstoff. **β-Aethylhydantoïn** $\overline{NHCON(C_2H_5)CH_2CO}$,

Schmp. 100°, sublimirt leicht. γ-Alkylhydantoïne entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen und Alkalien auf α-Hydantoïne, s. B. **25**, 327.

Die α-Alkylhydantoïne können synthetisch durch Erhitzen der Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone (S. 344) mit Harnstoff gewonnen werden (s. α-Phenylhydantoïn und B. **21**, 2320):

$$R.CH\begin{smallmatrix}\diagup CN \\ \diagdown OH\end{smallmatrix} + H_2N.CO.NH_2 = R.CH\begin{smallmatrix}\diagup CO.NH \\ \diagdown NH.\dot{C}O\end{smallmatrix} + NH_3$$

α-Alkylhydantoïn.

α-Lactylharnstoff, α-*Methylhydantoïn* $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH.CH.CH_3 \\ \diagdown NH.\dot{C}O\end{smallmatrix} + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 140—145°, entsteht neben Alanin aus Aldehydammoniak bei der Einwirkung von isocyansaures Kalium enthaltendem Cyankalium; ähnlich wie Hydantoïnsäure (s. o.) entsteht daraus **α-Lactursäure** $NH_2CONH-CH(CH_3).CO_2H$, Schmp. 155°.

Acetonylharnstoff, α-*Dimethylhydantoïn* $\overline{NH.CO.NHC(CH_3)_2CO}$, Schmp. 175°, und **Acetonylursäure** $NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$, Schmp. 155 bis 160°, sind Ureïde der α-Oxyisobuttersäure.

Die Ureïde der Glyoxylsäure, der Acetessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure werden später im Zusammenhang mit der Harnsäure abgehandelt.

Di- und Tricarboxylamidderivate. *Ureïde der Kohlensäure.*

Die freie Dicarbamidsäure oder Imidodicarbonsäure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind einige ihrer Abkömmlinge bemerkenswerth. Zur Carbaminsäure steht sie in ähnlichem Verhältniss, wie die Diglycolamidsäure zu Glycocoll. Auch ein Abkömmling der Tricarbamidsäure ist bekannt:

$NH_2.CH_2CO_2H$	$NH\begin{smallmatrix}\diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CH_2CO_2H\end{smallmatrix}$	$N\begin{smallmatrix}\diagup CH_2COOH \\ -CH_2COOH \\ \diagdown CH_2COOH\end{smallmatrix}$
Amidoessigsäure	Diglycolamidsäure	Triglycolamidsäure
(NH_2COOH)	$\left(NH\begin{smallmatrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}\right)$	$\left(N\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H \\ -CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}\right)$
Carbaminsäure	Dicarbamidsäure, Imidodicarbonsäure	Tricarbamidsäure, Nitrilotricarbonsäure.

Dicarbamidsäureester, *Imidodicarbonsäureester* $NH(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 50°, Sdep. 215°, entsteht aus Natriumurethan (S. 387) mit $ClCO_2C_2H_5$ (B. **23**, 2785).

Allophansäure $NH_2.CO.NH.CO_2H$ ist in freiem Zustande nicht beständig. Ihre Ester entstehen 1) durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Harnstoff; 2) durch Einleiten von *Cyansäure*dämpfen (S. 407) in wasserfreie Alkohole, wobei die zunächst entstehenden Carbaminsäureester sich mit einem zweiten Molecül Cyansäure zu Allophansäureestern vereinigen (B. **22**, 1572):

$$CONH + NH_2.CO_2C_2H_5 = NH_2CONHCO_2C_2H_5.$$

Aus Carbaminsäureestern oder Urethanen 3) mit Harnstoffchlorid (B. **21**, R. 293). 4) Mit Thionylchlorid (B. **26**, 2172):

$$2NH_2CO_2C_2H_5 + SOCl_2 = NH_2CO.NH.CO_2C_2H_5 + HCl + SO_2 + C_2H_5Cl.$$

Allophansäureaethylester $NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$, Schmp. 190—191°, **Propylester**, Schmp. 155°. **Amylester**, Schmp. 162°. Die Allophansäureester

sind in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen werden sie in Alkohol, NH_3 und *Cyanursäure* (S. 409) zersetzt. Durch Einwirkung von Alkalien oder Barytwasser entstehen aus ihnen allophansaure Salze, welche alkalisch reagiren und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Scheidet man aus ihnen mittelst Mineralsäuren die Allophansäure ab, so zerfällt sie sogleich in CO_2 und Harnstoff.

Cyanamidokohlensäure, *Cyancarbaminsäure* CN.NH.COOH ist die der Allophansäure entsprechende Nitrilsäure. Salze derselben entstehen durch Addition von CO_2 an Salze des Cyanamids:

$$2CN.NHNa + CO_2 = CN.N(Na).COONa + CN.NH_2.$$

Cyanamidokohlensäureester entstehen aus Cyanamidodikohlensäureestern (s. u.) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

Biuret, *Allophansäureamid*, $NH_2CO.NHCONH_2 + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 190° und entsteht beim Erhitzen der Allophansäureester mit NH_3 auf 100°, sowie beim Erhitzen von Harnstoff auf 150—160°:

$$2NH_2.CO.NH_2 = NH_2.CO.NH.CO.NH_2 + NH_3.$$

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Warzen oder Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 190° und zersetzt sich weiter in NH_3 und Cyanursäure. Die mit Kalilauge versetzte wässerige Lösung wird durch Kupfersulfat violettroth gefärbt. Im HCl Strom erhitzt zersetzt sich das Biuret in NH_3, CO_2, Cyanursäure, Harnstoff und Guanidin.

Carbamincyanid, *Cyanharnstoff* $NH_2CONHCN$, das Halbnitril des Biurets, entsteht wie Harnstoff aus Guanidin, so aus *Cyanguanidin* oder *Dicyandiamid* (S. 405) mit Barytwasser und geht beim Erwärmen mit Mineralsäuren in Biuret über (B. 8, 708). Ueber Alkylcyanharnstoffe s. B. **25**, 820.

Carbonyldiharnstoff $NH_2CONH.CO.NH.CO.NH_2$ entsteht aus Harnstoff und Phosgen bei 100°, ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erhitzen glatt in NH_3 und *Cyanursäure* (S. 410) zerlegt (J. pr. Ch. [2] **5**, 39).

Cyanamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2C_2H_5)_2$, ein Abkömmling der nicht existenzfähigen Amidotrikohlensäure $N(CO_2H)_3$, entsteht aus Natriumcyanamid durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern (J. pr. Ch. [2] **16**, 146).

Abkömmlinge der Imidokohlensäure. Der Carbaminsäure und dem Harnstoff entsprechen die Pseudoformen: Imidokohlensäure und Pseudoharnstoff:

$NH_2.COOH$	$NH:C(OH)_2$	$CO(NH_2)_2$	$NH:C{<}^{NH_2}_{OH}$
Carbaminsäure	Imidokohlensäure	Harnstoff	ψ-Harnstoff.

Auf beide in freiem Zustand nicht bekannte Formen lassen sich Abkömmlinge zurückführen.

Imidokohlensäureester $HN:C(OC_2H_5)_2$, diese unbeständigen, nicht unzersetzt destillirbaren Flüssigkeiten entstehen durch Reduction der Chlorimidokohlensäureester (B. **19**, 862, 2650).

Chlorimidokohlensäureaethylester $ClN:C(OC_2H_5)_2$, Schmp. 39°, **Methylester**, Schmp. 20°, entstehen durch Einwirkung von Unterchlorigsäureestern (S. 146) auf conc. Cyankaliumlösung. Sie sind fest, besitzen einen eigenthümlichen stechenden Geruch und sind nicht unzersetzt destillirbar. Gegen

Alkalien sind sie sehr beständig, durch Säuren werden sie leicht zersetzt, unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäureestern und Chlorstickstoff.

Bromimidokohlensäureaethylester vgl. B. **26**, 425.

Abkömmlinge des ψ-Harnstoffs.

Aethylenpseudo-harnstoff $\begin{matrix} CH_2 - O \\ \vdots \\ CH_2 - NH \end{matrix} \!\!>\! C{:}NH$ oder $\begin{matrix} CH_2 - O \\ \vdots \\ CH_2 - N \end{matrix} \!\!>\! C.NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf Bromaethylamin-bromhydrat und bildet ein nur schwierig erstarrendes Oel von basischem Charakter.

Propylen-ψ-harnstoff $C_3H_6{:}CON_2H_2$ entsteht ebenso aus Brompropylaminchlorhydrat, sowie auch aus *Allylharnstoff* (S. 391) durch HBr unter intramolecularer Atomverschiebung (B. **22**, 2991).

Diamid- oder Hydrazin- und Diimid-Abkömmlinge der Kohlensäure.

Semicarbazid, *Carbaminsäurehydrazid* $NH_2.CO.NH.NH_2$, Schmp. 96°, entsteht 1) aus Harnstoff und Hydrazinhydrat bei 100°, 2) aus Hydrazinsulfat und Cyankalium, 3) aus Amidoguanidin (B. **27**, 31, 56). Mit Benzaldehyd entsteht **Benzalsemicarbazid** $NH_2.CO.NHN{=}CH.C_6H_5$, Schmp. 214°.

Carbazid, Carbohydrazid $NH_2.NH.CO.NH.NH_2$, Schmp. 152—153°, aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat bei 100° (B. **27**, 57). **Dibenzalcarbohydrazid** $CO(NH.N{=}CHC_6H_5)_2$, Schmp. 198°.

Hydrazodikohlensäureester, *Hydrazicarbonsäureester* $C_2H_5OCO.NHNH.COOC_2H_5$, Schmp. 130°, siedet gegen 250° unt. Zers. und entsteht aus Hydrazin und $ClCO_2C_2H_5$ (B. **27**, 773).

Hydrazodicarbonamid, *Hydrazoformamid* $NH_2CONH{-}NH.CONH_2$ schmilzt bei 244—245° unter Zersetzung, es entsteht aus Kaliumcyanat und Salzen des Diamids oder Hydrazins: $NH_2.NH_2$. Es entsteht auch durch Erhitzen von Semicarbazid (B. **27**, 57) und aus *Azodicarbonamid* $NH_2CON{=}N.CONH_2$ durch Reduction und geht durch Oxydation in letzteres über (A. **271**, 127; B. **26**, 405).

Azodicarbonsäure, *Azoameisensäure* $CO_2H.N{=}N.CO_2H$. Ihr Kaliumsalz zersetzt sich über 100° unter Verpuffung, bildet gelbe Nädelchen und entsteht aus dem Azodicarbonamid mit conc. Kalilauge. Es zersetzt sich in wässeriger Lösung leicht in CO_2, Kaliumcarbonat, Diamid und Stickstoff. Es ist nicht gelungen, aus ihr das noch unbekannte Diimid $NH{=}NH$ abzuscheiden. **Diaethylester**, Sdep. 106° (13 mm), orangegelbes Oel, entsteht aus dem Hydrazoester mit NO_3H.

Azodicarbonamid, *Azoformamid* $NH_2CON{=}NCONH_2$ bildet ein orangerothes Pulver und entsteht 1) durch Oxydation von *Hydrazodicarbonamid* mit Chromsäure, 2) aus *Azodicarbonamidin* $\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}\!\!>\!C{-}N{=}N{-}C\!\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}$ (S. 405) durch Kochen der wässerigen Lösung des Nitrates.

Hydroxylharnstoff $NH_2.CO.NHOH$, Schmp. 128—130°, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Er entsteht aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumisocyanat (A. **182**, 214).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Carbaminsäure und des Harnstoffs.

Dem Urethan und dem Harnstoff entsprechen die Verbindungen:

$CO\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$	$CS\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$	$CS\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SC_2H_5 \end{matrix}$	$CS\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$ oder $NH{:}C\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ SH \end{matrix}$
Thiocarbaminsäureester	Sulfcarbaminsäureester	Dithiocarbaminsäureester	Sulfoharnstoff

Bei dem Sulfoharnstoff sprechen manche Reactionen dafür, dass eine der nicht existenzfähigen Pseudoform des Harnstoffs (S. 395) analoge Formel seine Constitution ausdrückt.

Von der hypothetischen Imidothiocarbonsäure $NH:C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown SH\end{smallmatrix}$ sind nur aromatische Abkömmlinge bekannt (s. *Phenylisothiourethan*), wenn nicht vielleicht die Alkylderivate der Thiocarbaminsäure auf diese Pseudoform zurückzuführen sind.

Thiocarbaminsäure, *Carbaminthiolsäure* $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SH\end{smallmatrix}$ ist in freiem Zustand nicht bekannt, ihr Ammoniumsalz $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown SNH_4\end{smallmatrix}$ entsteht beim Einleiten von COS in alkohol. Ammoniak. Farblose, an der Luft unbeständige Krystalle, die bei 130° in H_2S und Harnstoff zerfallen.

Thiocarbaminsäuremethylester $NH_2CO.S.CH_3$ oder $NH:C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown SCH_3\end{smallmatrix}$, Schmp. 95—98°, **Aethylester**, Schmp. 108°, sind in Wasser schwer löslich und entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak 1) auf *Dithiokohlensäureester* (S. 384), 2) auf Chlorkohlenthiolsäureester, 3) beim Einleiten von HCl in die Lösung von Rhodankalium oder von Rhodanalkylen (B. **19**, 1083) in Alkoholen neben Estern der Sulfocarbaminsäure (J. pr. Ch. [2] **16**, 358).

Aethylthiocarbaminsäureaethylester $C_2H_5NH.CO.S.C_2H_5$, Sdep. 204–208°, entsteht durch Vereinigung von Aethylisocyanat mit Aethylmercaptan.

Sulfcarbaminsäure, *Xanthogenaminsäure* $NH_2.CSOH$ ist in Form ihrer Alkylabkömmlinge bekannt. Ihre Alkylester werden auch als Sulf- oder Thiourethane oder Xanthogenamide bezeichnet. Sie entstehen durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf die Xanthogensäureester (S. 385):

$$C_2H_5S.CS.OC_2H_5 + NH_3 = NH_2.CS.OC_2H_5 + C_2H_5SH.$$

Methylester, Schmp. 43°, **Aethylester**, Schmp. 38°, sind in Wasser wenig löslich, zersetzen sich beim Erhitzen in Mercaptane, Cyansäure und Cyanursäure. Durch alkoholische Alkalien werden sie in Alkohole und Rhodansalze gespalten.

Alkylsulfcarbaminsäureester entstehen aus den Senfölen beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 110°:

$$CS:N.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5NH.CS.OC_2H_5.$$

Sie bilden lauchartig riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien oder Säuren in Alkohole, CO_2, H_2S und Alkylamine zerlegt werden.

Aethylsulfcarbaminsäure-aethylester $C_2H_5.NH.CS.O.C_2H_5$ siedet bei 204 bis 208°. **Allylsulfcarbaminsäure-aethylester** $C_3H_5.NH.CS.O.C_2H_5$, aus Allylsenföl, siedet bei 210—215°.

Dithiocarbaminsäure $NH_2.CS.SH$ oder $NH{=}C(SH)_2$ wird durch Zerlegung des Ammoniumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure als röthliches Oel erhalten. Sie zersetzt sich leicht in Schwefelcyansäure CN.SH und Schwefelwasserstoff. Mit Wasser zerfällt sie in Cyansäure und $2H_2S$. Ihr Ammoniumsalz $NH_2CS.SNH_4$ entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und bildet gelbliche Nadeln oder Prismen, es liefert mit α-halogenirten Ketonen: *Mercaptothiazole* (B. **26**, R. 604).

Dithiocarbaminsäureester, Dithiourethane entstehen beim Erhitzen der Thiocyansäureester mit H_2S (vgl. Phenyldithiocarbaminsäure):

$$N{\equiv}C.S.C_2H_5 + H_2S = NH_2CSSC_2H_5.$$

Sie sind in Alkohol und Aether löslich und werden durch alkoholisches Ammoniak in Rhodanammonium und Mercaptane gespalten. **Aethylester** Schmp. 41—42°. **Propylester** Schmp. 97°.

Alkyldithiocarbaminsäuren. Die Aminsalze dieser Verbindungen entstehen beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit primären und secundären Aminen in alkoholischer Lösung:

$$CS_2 + 2C_2H_5.NH_2 = C_2H_5NH.CSSNH_3C_2H_5.$$

Erhitzt man die Aminsalze der Aethyldithiocarbaminsäure auf 110°, so entstehen dialkylirte Thioharnstoffe (S. 399):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5 \\ \diagdown S(NH_3.C_2H_5)\end{matrix} = CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5 \\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix} + H_2S$$

Diaethylthioharnstoff.

Erwärmt man die wässerige Lösung der mit primären Aminen (S. 165) gebildeten Salze mit Metallsalzen, wie $AgNO_3$, $FeCl_3$ oder $HgCl_2$, so werden Salze der Aethyldithiocarbaminsäure gefällt:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5 \\ \diagdown S(NH_3.C_2H_5)\end{matrix} + AgNO_3 = CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5 \\ \diagdown SAg\end{matrix} + (NH_3.C_2H_5)NO_3,$$

welche beim Kochen mit Wasser Senföle oder Isothiocyansäureester (S. 416) bilden. Die mit secundären Aminen gebildeten Salze geben keine Senföle (B. 8, 107).

Carbothialdin $NH_2CSSN(CH.CH_3)_2$ entsteht beim Erhitzen des dithiocarbaminsauren Ammoniums mit Aldehyd, sowie beim Vermengen von CS_2 mit alkoholischem Aldehydammoniak (B. **11**, 1383). Es bildet grosse glänzende Krystalle und zerfällt beim Kochen mit Säuren in NH_3, CS_2 und Aldehyd.

Sulfoharnstoff, *Thioharnstoff, Sulfocarbamid, Schwefelharnstoff* $CS\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ oder $NH{:}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown SH\end{matrix}$, Schmp. 172°, entsteht, wie 1869 Reynolds zuerst beobachtete (A. **150**, 224) beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—180° (A. **179**, 113), durch eine ähnliche Umlagerung wie Harnstoff (S. 389), die jedoch viel schwieriger erfolgt und unvollständig bleibt, da sich bei 160—170° Sulfoharnstoff wieder in Rhodanammonium umwandelt:

$$CSN.NH_4 \xrightarrow{180^0} CS(NH_2)_2.$$

Ferner bildet sich Sulfoharnstoff durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart einer geringen Menge von Ammoniak (S. 390), oder von Rhodanammonium auf Cyanamid (B. 8, 26).

$$CN.NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2.$$

Der Sulfoharnstoff krystallisirt in dicken rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether und kaltem Alkohol. Er zeigt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction.

Umwandlungen. 1) Mit Wasser auf 140° erhitzt, geht er

wieder in Schwefelcyanammonium über. 2) Beim Kochen mit Alkalien, mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt er sich nach der Gleichung: $CSN_2H_4 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 + H_2S$.
3) Durch Einwirkung von Silber-, Quecksilber- oder Bleioxyd und Wasser geht er bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid CN_2H_2 über; beim Kochen in Dicyandiamid (S. 405). 4) Durch Oxydation mit MnO_4K in kalter wässeriger Lösung wird er in Harnstoff umgewandelt. 5) In salpetersaurer Lösung, oder durch H_2O_2 in oxalsaurer Lösung entstehen Salze des in freiem Zustande unbekannten Disulfids $NH_2.C{=}(NH)S{-}S(NH){=}C.NH_2$ (B. **24**, R. 71). Ueber die Condensation des Thioharnstoffs mit Aldehydammoniaken s. B. **25**, R. 676. Mit α-Chloraldehyden und α-Chlorketonen condensirt sich der Sulfoharnstoff zu *Amidothiazolen* (s. d.). Mit Benzoïn erhitzt liefert er *aromatische Glyoxalin*abkömmlinge (s. d.).

Constitution. Das Verhalten bei der Oxydation des Thioharnstoffs in saurer Lösung und einige andere Reactionen haben die Formel $NH{:}C\langle^{NH_2}_{SH}$ anstatt der Diamidformel befürwortet (vgl. J. pr. Ch. [2] **47**, 135). Möglicherweise hat der freie Thioharnstoff die symmetrische Formel, während sich seine Salze von der Pseudoform $NH{:}C\langle^{NH_2}_{SH}$ ableiten (S. 46).

Schwefelharnstoff bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Das salpetersaure Salz $CSN_2H_4.NO_3H$ bildet grosse Krystalle. Goldchlorid und Platinchlorid fällen aus der concentrirten Lösung rothe Doppelverbindungen. Silbernitrat fällt $CSN_2H_4.NO_3Ag$ (B. **24**, 3956, B. **25**, R. 583). Ueber die Constitution der Metallsalze des Sulfoharnstoffs s. B. **17**, 297.

Zusammengesetzte Alkyl-Sulfoharnstoffe, deren Alkylgruppen an Stickstoff gebunden sind, entstehen 1) durch Einwirkung von NH_3, prim. und sec. Aminen auf Senföle (A. W. Hofmann, B. **1**, 27):

$NH_3 + CS{:}N.C_2H_5 = NH_2.CS.NHC_2H_5$ Aethylsulfoharnstoff
$NH_2.C_2H_5 + CS{:}N.C_2H_5 = NHC_2H_5CSNHC_2H_5$ sym. Diaethylsulfoharnstoff
$NH(C_2H_5)_2 + CS{:}N.C_2H_5 = N(C_2H_5)_2CSNHC_2H_5$ Triaethylsulfoharnstoff.

2) Beim Erhitzen der Aminsalze der Alkyl-dithiocarbaminsäuren (B. **1**, 25) (s. S. 398):

$$CS\langle^{NH.C_2H_5}_{S(NH_3.C_2H_5)} = CS\langle^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + H_2S.$$

Monoaethylsulfoharnstoff $NH_2.CSNHC_2H_5$, Schmp. 113°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sym. **Diaethylsulfoharnstoff** $CS(NHC_2H_5)_2$, Schmp. 77°. Unsym. **Diaethylthioharnstoff**, Schmp. 169—170°. **Triaethylthioharnstoff**, Schmp. 26°, Sdep. 205°. **Monomethylthioharnstoff**, Schmp. 119 bis 120°. Sym. **Dimethylthioharnstoff**, Schmp. 49—50° (B. **24**, 2729). Unsym. **Dimethylthioharnstoff** $NH_2CSN(CH_3)_2$, Schmp. 159° (B. **26**, 2505). **Propylthioharnstoffe** s. B. **28**, 286; **26**, R. 87.

Allylsulfoharnstoff, *Thiosinamin* $NH_2CSNHC_3H_5$, Schmp. 74°, entsteht aus Senföl (S. 417) und Ammoniak. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit HgO oder Bleioxydhydrat geht

er in *Allylcyanamid* oder *Sinamin* (S. 419) über, welches sich zu *Triallylmelamin* polymerisirt. Durch Bromwasserstoff wird er in den isomeren *Propylen-pseudothioharnstoff* (s. u.) übergeführt.

Umwandlungen der Alkylsulfoharnstoffe. 1) Bei der Destillation mit P_2O_5 oder beim Erhitzen in HCl Gas werden die Sulfoharnstoffe wieder in Amine und *Senföle* (S. 416) gespalten:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH(C_2H_5)\\ \diagdown NH(C_2H_5)\end{matrix} = CS{:}N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5.$$

2) Erhitzt man die alkylirten Sulfoharnstoffe mit Wasser und Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt. a) Diejenigen, welche zwei Alkyle enthalten, geben hierbei die entsprechenden *Harnstoffe*:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix} + HgO = CO\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix} + HgS,$$

während b) die Monoderivate durch Abspaltung von SH_2 in alkylirte *Cyanamide* und *Melamine* übergehen (S. 418, 419):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} = N{:}C.NH.C_2H_5 + SH_2.$$

3) Erwärmt man die dialkylirten Sulfoharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Aminen, so wird Sauerstoff durch die Imidgruppe NH ausgetauscht und es entstehen *Guanidinderivate* (vgl. S. 402):

$$CS\begin{matrix}\diagup NH.C_2H_5\\ \diagdown NH.C_2H_5\end{matrix} + NH_2.C_2H_5 + HgO = C_2H_5N{=}C\begin{matrix}\diagup NHC_2H_5\\ \diagdown NHC_2H_5\end{matrix} + HgS + H_2O.$$

In Betreff der Constitution der Dialkylsulfoharnstoffe vgl. Diphenylsulfoharnstoff und B. **23**, 271.

Aethylensulfoharnstoff $CS\begin{matrix}\diagup NHCH_2\\ \diagdown NHCH_2\end{matrix}$, Schmp. 195°, entsteht aus Aethylendiamin mit Schwefelkohlenstoff (B. **5**, 242).

Abkömmlinge des Pseudosulfoharnstoffs. Während bei den oben beschriebenen Alkylderivaten des Sulfoharnstoffs, einerlei ob man sie von der sym. oder unsym. Formel des Sulfoharnstoffs ableitet, die Alkylgruppen jedenfalls an N gebunden sind, müssen die im Nachfolgenden beschriebenen Verbindungen als Derivate des Pseudosulfoharnstoffs aufgefasst werden.

Alkylderivate des Pseudosulfoharnstoffs entstehen durch Addition von Jodalkylen an Thioharnstoffe. Dass in ihnen die Alkylgruppe an S gebunden ist, folgt aus der Umwandlung in Guanidin und Mercaptane, die sie mit Ammoniak erleiden (B. **11**, 492; **23**, 2195).

Alkylenderivate des Pseudosulfoharnstoffs.

Aethylen-pseudothioharnstoff $NH{:}C\begin{matrix}\diagup S-CH_2\\ \diagdown NH.CH_2\end{matrix}$, oder wahrscheinlicher $NH_2.C\begin{matrix}\diagup S-CH_2\\ \diagdown N-CH_2\end{matrix}$, Schmp. 85°, entsteht aus Bromaethylamin-bromhydrat mit Rhodankalium. Er stellt eine stark alkalisch reagirende Base dar, die gut krystallisirende Salze bildet (B. **22**, 1141, 2984; **24**, 260).

Propylen-pseudothioharnstoff $NH_2C\begin{matrix}\diagup S-CH.CH_3\\ \diagdown N-CH_2\end{matrix}$ ölförmig, entsteht wie

die vorhergehende Verbindung, aber auch aus Allylthioharnstoff (S. 399) mit HBr:

$$\begin{matrix} CH_2{=}CH \\ | \\ CH_2NH.CSNH_2 \end{matrix} \xrightarrow{+HBr} \begin{matrix} CH_3.CHBr \\ | \\ CH_2NH.CSNH_2 \end{matrix} \xrightarrow{-HBr} \begin{matrix} CH_3CH-S \\ | \\ CH_2-N \end{matrix}{\gt}C\text{-}NH_2$$

Acetyl-pseudosulfoharnstoff $NH{:}C{<}^{NH_2}_{SCO.CH_3}$, Schmp. 165°, entsteht 1) aus Thioharnstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, 2) aus Cyanamid (Carbodiimid S. 418) und *Thioessigsäure*. Die zweite Bildungsweise spricht dafür, dass in der Verbindung ein Derivat des Pseudosulfoharnstoffs vorliegt.

Pseudothio- oder **-sulfhydantoïn** $NH{:}C{<}^{NH-CO}_{S-CH_2}$, entsteht aus Sulfoharnstoff und Monochloressigsäure (A. **166**, 383) und wurde früher für das wahre Thiohydantoïn $CS{<}^{NH.CO}_{NH.CH_2}$ gehalten. Allein seine Bildung aus Thioglycolsäure (S. 342) und Cyanamid, sowie seine Spaltung beim Erhitzen mit Barytwasser in *Thioglycolsäure* und Dicyandiamid beweisen, dass ein Pseudosulfoharnstoff-Abkömmling vorliegt, der den in den *Thiazolderivaten* vorkommenden Ring (S. 415) enthält (B. **12**, 1385, 1588).

Das Pseudosulfhydantoïn krystallisirt in langen, gegen 200° sich zersetzenden Nadeln. Beim Kochen mit Säuren wird es unter Abspaltung von NH_3 in die sog. *Senfölessigsäure* $CO{<}^{NH-CO}_{S-CH_2}$ umgewandelt (S. 416).

Hydrazinabkömmlinge des Thioharnstoffs.

Hydrazodicarbonsäurethiamid $NH_2CS.NH.NH.CS.NH_2$, Schmp. 208°, entsteht durch Kochen einer Lösung von Hydrazinsulfat und Rhodanammon (B. **26**, 2877). **Methylthiosemicarbazid** $CH_3NH.CSNHNH_2$, Schmp. 137°. **Formylthiosemicarbazid** $\begin{matrix} NH.NH \\ CH_3NH.\dot{C}{:}S\ \dot{C}HO \end{matrix}$, Schmp. 167°, liefert mit Acetylchlorid **Methylimidothiodiazolin** $\begin{matrix} NH-N \\ CH_3N{:}\dot{C}.S-\ddot{C}H \end{matrix}$, Schmp. 245° (B. **27**, 622).

Guanidin und seine Abkömmlinge.

In den nächsten genetischen Beziehungen zu Orthokohlensäureester, Harnstoff und Sulfoharnstoff einerseits und zu Cyanamid andrerseits steht das Guanidin (S. 378). Eine Reihe von Reactionen verknüpfen die genannten Kohlensäure-Abkömmlinge miteinander. Das Guanidin gehört zu den Amidinen und kann als Amidin der Amidokohlensäure aufgefasst werden:

$$NH_2.C{<}^{NH_2}_{O} \qquad NH_2.C{<}^{NH_2}_{S} \qquad NH_2.C{<}^{NH_2}_{NH}$$

Harnstoff **Sulfoharnstoff** **Guanidin.**

Die Pseudoformen von Harnstoff und Thioharnstoff:

$$HO.C{<}^{NH_2}_{NH} \qquad HS.C{<}^{NH_2}_{NH}$$

(Pseudoharnstoff) **(Pseudosulfoharnstoff)**

die in Form verschiedener Abkömmlinge bekannt geworden sind, stellen die Amidine von Kohlensäure und Thiokohlensäure dar.

Guanidin $NH:C(NH_2)_2$ ist zuerst 1861 von A. Strecker durch Oxydation von *Guanin* (s. d.) — einer mit der Harnsäure nahe verwandten, im Guano vorkommenden Verbindung — mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden. Es ist ferner wichtig als Grundkörper, von dem sich das Kreatin ableitet. Künstlich entsteht es 1) durch Erhitzen von Jodcyan mit NH_3 oder *Cyanamid* (S. 418) mit Salmiak in alkoholischer Lösung bei 100°, ähnlich wie sich aus Blausäure: Formamidin (S. 229) bildet:

$$NH_2.C{\equiv}N + NH_3.HCl = H_2NC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2.HCl}{\diagdown NH}$$

2) Wird es durch Erhitzen von *Chlorpikrin* (S. 380) oder 3) *Orthokohlensäureester* mit Ammoniak erhalten:

$$CCl_3NO_2 + 3NH_3 = NH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown NH} + 3HCl + NO_2H$$

$$C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = NH_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown NH} + 4C_2H_5OH$$

4) Man gewinnt das Guanidin am leichtesten aus seinem Rhodansalz, welches durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium auf 180—190° erhalten wird und durch weitere Umwandlung des zunächst gebildeten Thioharnstoffs entsteht (B. 7, 92).

$$2\ \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N\diagdown}{H_2N\diagup}CS = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N\diagdown}{H_2N\diagup}C:NH,CNSH + H_2S.$$

Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Durch Barytwasser wird es in Harnstoff umgewandelt.

Salze. Das Guanidin ist eine starke Base, die an der Luft Kohlensäure absorbirt und mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Das Nitrat $CN_3H_5.NO_3H$ bildet grosse, in Wasser schwer lösliche Blätter. Das HCl Salz $CN_3H_5.HCl$ giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Das Carbonat $(CN_3H_5)_2.CO_3H_2$ bildet quadratische Säulen und reagirt alkalisch. Das Rhodansalz $CN_3H_5.HSCN$ krystallisirt in grossen Blättern, die bei 118° schmelzen.

Alkylguanidine entstehen 1) beim Erhitzen von Cyanamid mit den Chlorhydraten primärer Amine, z. B. $CH_3NH_2.HCl$: **Methylguanidin**; 2) beim Kochen sym. Dialkylthioharnstoffe (S. 399) mit einer alkoholischen Aethylaminlösung und Quecksilberoxyd (B. 2, 601): **Triaethylguanidin.** Umgekehrt wird aus den alkylirten Guanidinen beim Erhitzen mit CS_2 die NH Gruppe durch S ersetzt, ähnlich wie bei den Amidinen S. 265, unter Bildung von *Thioharnstoffen* (S. 399).

Guanamine sind eigenthümliche heterocyclische Basen, die beim Erhitzen fettsaurer Guanidinsalze auf 220—230° unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak entstehen (Nencki, B. 9, 228). Das Formoguanamin bildet sich auch bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge (B. 25, 535) auf *Biguanid* (S. 405). Diese Basen enthalten den auch in den Cyanurverbindungen angenommenen Ring $C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N{=}C\diagdown}{\diagdown N{-}C\diagup}N$.

Formoguanamin $HC\begin{matrix}\nearrow N{=}C(NH_2)\searrow \\ \searrow N{-}C(NH_2)\nearrow\end{matrix}N$, schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung. **Acetguanamin** $CH_3C\begin{matrix}\nearrow N{=}C(NH_2)\searrow \\ \searrow N{-}C(NH_2)\nearrow\end{matrix}N$, Schmp. 265⁰.

Guaneïde der Oxysäuren. Die den Ureïden der Glycolsäure, der *Hydantoïnsäure* und dem *Hydantoïn* entsprechenden Guanidinabkömmlinge sind bekannt. Es gehören zu ihnen die ihrer physiologischen Bedeutung wegen wichtigen Verbindungen Kreatin und Kreatinin.

Glycocyamin, *Guanidin-essigsäure* $NH{=}C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow NHCH_2CO_2H\end{matrix}$, entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Cyanamid mit Glycocoll:

$$CN.NH_2 + NH_2CH_2CO_2H = NH{:}C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow NHCH_2COOH.\end{matrix}$$

Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es bildet mit Säuren und mit Basen Salze.

β-**Guanidinpropionsäure**, *Alakreatin* $CN_3H_4.CH_2CH_2CO_2H$, Krystalle, die sich gegen 205⁰ zersetzen. *α*-**Guanidinpropionsäure** schmilzt gegen 180⁰.

Glycocyamidin, *Glycolylguanidin* $NH{=}C\begin{matrix}\nearrow NHCO \\ \searrow NHCH_2\end{matrix}$, steht zum Glycocyamin in derselben Beziehung wie Hydantoïn zu Hydantoïnsäure:

$CO\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow NHCH_2CO_2H\end{matrix}$	$CO\begin{matrix}\nearrow NHCO \\ \searrow NHCH_2\end{matrix}$	$NH{=}C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow NHCH_2CO_2H\end{matrix}$	$NH{=}N\begin{matrix}\nearrow NHCO \\ \searrow NHCH_2\end{matrix}$
Hydantoïnsäure	Hydantoïn	Glycocyamin	Glycocyamidin.

Das Glycocyamidin entsteht beim Erhitzen von Glycocyaminchlorhydrat auf 160⁰.

Kreatin, *Methylglycocyamin*, *Methylguanidin-essigsäure* $NH{:}C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N(CH_3)CH_2COOH\end{matrix}$ wurde 1834 von Chevreul in der Fleischbrühe (κρέας Fleisch) entdeckt, aber erst 1847 von Liebig in seiner klassischen Arbeit: „Ueber die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches" eingehender untersucht (A. **62**, 257). Es findet sich namentlich im Muskelsaft und kann aus dem Fleischextract dargestellt werden. Synthetisch wurde das Kreatin von J. Volhard 1869 durch Vereinigung von *Sarkosin* (S. 350) mit Cyanamid gewonnen:

$$CN.NH_2 + NH(CH_3).CH_2CO_2H = NH{:}C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N(CH_3)CH_2COOH\end{matrix}$$

Das Kreatin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Prismen, die bei 100⁰ das Krystallwasser verlieren. Es reagirt neutral, schmeckt schwach bitter und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Alkohol ist es sehr schwer löslich. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

1) Beim Erwärmen mit Säuren geht es unter Ausscheidung von Wasser in Kreatinin über. 2) Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

$$NH:C\langle{NH_2 \atop N(CH_3).CH_2.CO_2H} + H_2O = CO\langle{NH_2 \atop NH_2} + NH(CH_3)CH_2CO_2H$$

Zugleich entsteht hierbei unter Entwicklung von Ammoniak Methylhydantoïn. 3) Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt das Kreatin in Methylguanidin und Oxalsäure.

Kreatinin, *Methylglycocyamidin* $NH{=}C\langle{NH\text{—}CO \atop N(CH_3)CH_2}$, findet sich fast stets im Harn (gegen 0,25 pct.) und entsteht leicht aus Kreatin beim Eindampfen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als Kreatin. Es ist eine starke Base, welche Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet, und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Auch mit einigen Salzen geht es Verbindungen ein. Besonders charakteristisch ist die Verbindung mit Zinkchlorid $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$, welche aus Kreatininlösungen durch Zinkchlorid als schwer lösliches krystallinisches Pulver gefällt wird.

1) Durch Einwirkung von Basen geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme leicht wieder in Kreatin über. 2) Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Methylhydantoïn und Ammoniak:

$$NH:C\langle{NH\text{——}CO \atop N(CH_3)\text{—}CH_2} + H_2O = CO\langle{NH\text{——}CO \atop N(CH_3)\text{—}CH_2} + NH_3.$$

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt es, gleich dem Kreatin, in Methylguanidin und Oxalsäure.

Erhitzt man Kreatinin mit alkoholischem Aethyljodid, so entsteht das Ammoniumjodid des Aethylkreatinins $C_4H_7(C_2H_5)N_3O.J$, welches durch Silberoxyd in die Ammoniumbase $C_4H_7(C_2H_5)N_3O.OH$ übergeführt wird.

Guaneïde der Kohlensäure. Abkömmlinge des nicht bekannten und wohl nicht existenzfähigen Guaneïds der Kohlensäure sind: das Guanolin, der Guanylharnstoff, das Biguanid und wahrscheinlich das Dicyandiamid, die dem *Allophansäureester* (S. 394), dem *Biuret* (S. 395), beziehungsweise dem *Cyanharnstoff* (S. 395) entsprechen:

$CO\langle{NH_2 \atop NHCO_2C_2H_5}$ Allophansäureester	$CO\langle{NH_2 \atop NH.CO.NH_2}$ Biuret		$CO\langle{NH_2 \atop NHCN}$ Cyanharnstoff
$NH:C\langle{NH_2 \atop NHCO_2C_2H_5}$ Guanolin	$NH:C\langle{NH_2 \atop NH.CO.NH_2}$ Guanylharnstoff	$NH:C\langle{NH_2 \atop NHC[NH]NH_2}$ Biguanid	$NH.C\langle{NH_2 \atop NH.CN}$ Dicyandiamid (?)

Guanolin, *Guanidokohlensäureester* $NH:C\langle{NH_2 \atop NHCO_2C_2H_5} + {}^1/_2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 114—115°. Es entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Chlorkohlensäureester auf Guanidin, dem bei 162° schmelzenden **Guanidodikohlensäurediaethylester** $NH:C\langle{NHCO_2C_2H_5 \atop NHCO_2C_2H_5}$ mit alkoholischem Ammoniak (B. 7, 1588).

Guanylharnstoff, *Dicyandiamidin* $NH:C\langle{NH_2 \atop NHCONH_2}$ ist ein krystal-

linischer, stark basischer Körper, der 1) durch Einwirkung verdünnter Säuren auf sein Nitril, das Dicyandiamid, oder auf Cyanamid selbst, und 2) durch Schmelzen eines Guanidinsalzes mit Harnstoff erhalten wird (B. **7**, 446). Er bildet eine charakteristische rothe Kupferverbindung. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt er in Harnstoff, CO_2 und $2NH_3$ (B. **20**, 68).

Biguanid, *Guanylguanidin* $NH{:}C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NHC(NH)NH_2\end{smallmatrix}$ entsteht 1) aus Guanidinchlorhydrat durch Erhitzen auf 180—185°, 2) aus Cyanguanidin durch Erhitzen mit Salmiak. Es ist eine stark alkalische Base, die eine charakteristische rothe Kupferverbindung bildet. Mit Chloroform und Alkalilauge geht es in *Formoguanamin* (S. 402) über.

Dicyandiamid, *Param*, *Cyanguanidin* $NH{:}C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH.CN\end{smallmatrix}$, Schmp. 205°, entsteht durch Polymerisation bei längerem Stehen oder beim Eindampfen einer Cyanamidlösung. Mit Ammoniak geht es in Biguanid, mit verdünnten Säuren in Guanylharnstoff über. Man schrieb dieser Verbindung früher die Formel $NH_2.C\begin{smallmatrix}\diagup N \diagdown\\ \diagdown N \diagup\end{smallmatrix}C.NH_2$ oder $NH{:}C\begin{smallmatrix}\diagup NH \diagdown\\ \diagdown NH \diagup\end{smallmatrix}C{:}NH$ zu. Sein Verhalten gegen Piperidin, mit dem es in einen *Biguanid*abkömmling übergeht, befürwortet die Cyanamidinformel (B. **24**, 899; **25**, 525).

Nitroguanidin und seine Umwandlungsproducte.

Das Nitroguanidin ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung einer Reihe merkwürdiger Guanidin- und Harnstoffabkömmlinge (Thiele, A. **270**, 1; **273**, 133; B. **26**, 2598, 2645).

Nitroguanidin $NH{:}C\begin{smallmatrix}\diagup NHNO_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, Schmp. 230°, entsteht beim Behandeln von Guanidin mit Salpeter-Schwefelsäure. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; leichter löst es sich in heissem Wasser, reichlich seines schwach sauren Charakters halber in Alkalien.

Nitrosoguanidin $NH{:}C\begin{smallmatrix}\diagup NH.NO\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ (?) entsteht aus Nitroguanidin durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 160—165° verpuffen.

Amidoguanidin $NH{:}C\begin{smallmatrix}\diagup NHNH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ bildet sich bei der Reduction von Nitro- und Nitrosoguanidin mit Zinkstaub und Essigsäure. Kocht man das in freiem Zustande leicht zersetzliche Amidoguanidin, dann zerfällt es unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid (S. 396) in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin, das man auf diesem Weg bequem bereiten kann:

$$NH{:}C\begin{smallmatrix}\diagup NHNH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix} \xrightarrow{H_2O} \left(CO\begin{smallmatrix}\diagup NHNH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\right) \xrightarrow{H_2O} CO_2 + \begin{smallmatrix}NH_2NH_2\\ NH_3.\end{smallmatrix}$$

Amidomethyltriazol $NH_2C\begin{smallmatrix}\diagup NH-N\\ \diagdown N-\overset{..}{C}.CH_3\end{smallmatrix}$ (?), Schmp. 148°, entsteht aus Acetylamidoguanidinnitrat mit Soda.

Azodicarbonamidin $\begin{smallmatrix}NH_2\diagdown\\ NH\diagup\end{smallmatrix}C-N=N-C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$ entsteht als Nitrat durch Oxydation von Amidoguanidinnitrat mit MnO_4K. Das Azonitrat bildet ein gelbes, schwer lösliches, bei 180—184° verpuffendes Krystallpulver, das beim Kochen mit Wasser in Azodicarbonamid (S. 396) übergeht.

Hydrazodicarbonamidin $\frac{NH_2}{NH}\!\!>\!C_NH_NH_C\!\!<\!\frac{NH_2}{NH}$ entsteht als Nitrat durch Reduction des Azodicarbonamidinnitrats mit H_2S.

Diazoguanidinnitrat $NH{:}C\!\!<\!\frac{NHN{=}N_NO_3}{NH_2}$, Schmp. 129°, farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Krystalle. Es wird durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salpetersaure Lösung von Amidoguanidinnitrat erhalten. Durch Natronlauge wird es in *Cyanamid* und Stickstoffwasserstoffsäure, durch Säuren ausserdem zum Theil in *Amidotetrazotsäure* umgewandelt:

$$CNNH_2 + HN\!\!<\!\frac{N}{N}\!\!\vdots \xleftarrow{-NO_3H} NH_2C\!\!<\!\frac{NH_N{=}N_NO_3}{NH} \xrightarrow{-NO_3H} NH_2C\!\!<\!\frac{N\!-\!\!-\!N}{NH_N}$$

Amidotetrazotsäure.

Amidotetrazotsäure $NH_2C\!\!<\!\frac{N\!-\!\!-\!N}{NH_N}$, Schmp. 203°, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Amidotetrazotsäure ist eine einbasische Säure. Ihr Silbersalz CH_2N_5Ag ist schwer löslich. Ihr Chlorhydrat wird durch Wasser zersetzt.

Azotetrazol $\frac{N_N}{N_NH}\!\!>\!C_N{=}N_C\!\!<\!\frac{N\!-\!\!-\!N}{NH_N}$ entsteht durch Oxydation von Amidotetrazotsäure mit Kaliumpermanganat.

Isocyantetrabromid oder *Tetrabromformalazin* $Br_2C{=}N_N{=}CBr_2$, Schmp. 42°, bildet sich bei der Behandlung von Hydrazotetrazol, dem Reductionsproduct von Azotetrazol mit Brom (B. **26**, 2645). Mit Alkalien scheint das Isocyantetrabromid: i-Cyanoxyd $CO{=}N_N{=}CO$ (?) oder ein Polymeres zu liefern; ist ein oxydirbarer Körper wie Alkohol zugegen, so scheint Isocyan: $C{=}N_N{=}C$ (?) aufzutreten, ein stark nach Isonitril riechender Körper.

Die Nitrile und Imide der Kohlensäure und Thiokohlensäure.

In nächstem, systematischen und genetischen Zusammenhang mit der *Carbaminsäure*, der *Thiocarbaminsäure*, dem *Harnstoffchlorid* und dem *Harnstoff*, sowie dem *Thioharnstoff* stehen die Nitrile: Cyansäure, Thiocyansäure, Chlorcyan und Cyanamid:

NH_2COOH	NH_2CSSH	NH_2COCl	NH_2CONH_2	NH_2CSNH_2
Carbaminsäure	Thiocarbaminsäure	Harnstoffchlorid	Harnstoff	Thioharnstoff
$N{\equiv}C.OH$	$N{\equiv}C.SH$	$N{\equiv}CCl$	$N{\equiv}C_NH_2$	
Cyansäure	Thiocyansäure	Chlorcyan	Cyanamid.	

Den empirischen Formeln der Cyansäure CNOH, der Thiocyansäure CNSH und des Cyanamids CN_2H_2 entspricht noch je eine andere Structurformel:

$HN{=}C{=}O$	$HN{=}CS$	$NH{=}C{=}NH$
Isocyansäure, Carbimid	Isothiocyansäure, Thiocarbimid	Carbodiimid.

Es sind in der That Alkylabkömmlinge bekannt, die den bei-

den Formeln für jede dieser Substanzen entsprechen und von denen die Isothiocyansäureester oder **Senföle** hervorzuheben sind. Allein die Constitution der freien Cyansäure und des Cyanamids ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, während man der Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure allgemein die normale Formel N≡C.SH zuschreibt.

Besonders bemerkenswerth ist die ausserordentliche Neigung der Cyansäure und des Cyanamides zur Polymerisation. Nach Erfahrungen bei anderen Körperklassen spricht dies für eine möglichst unsymmetrische Constitution, also für die normalen Cyanformeln der sich polymerisirenden Verbindungen. Je unsymmetrischer ungesättigte Verbindungen gebaut sind, um so grösser ist ihre Neigung sich zu polymerisiren zu symmetrischer gebauten, meist ringförmigen Atomgebilden (S. 107).

Im Anschluss an die einfachen Abkömmlinge der Cyansäure werden die zugehörigen trimolecularen Polymeren abgehandelt. Zu den Cyansäure- und Cyanursäurederivaten wird die ebenfalls mit der Cyansäure polymere Knallsäure gestellt, obgleich neuere Forschungen dafür sprechen, dass die Knallsäure auf das Glyoxal (S. 412) oder die Oxalsäure (S. 413) systematisch zurückzuführen ist.

Zahlreiche Verbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, sind in anderen Abschnitten als Nitrile von Carbonsäuren (S. 261, 429, 432), Oxy- und Ketoncarbonsäuren (S. 344, 364) beschrieben. Die einfachste Verbindung, der *Cyanwasserstoff* oder die *Blausäure* (S. 224) ist bei der Ameisensäure abgehandelt. Zu der Blausäure verhält sich die Cyansäure wie die Kohlensäure zu der Ameisensäure.

Sauerstoffverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren.

Cyansäure N≡C.OH, wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure gewonnen, indem man die übergehenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage condensirt. Sie ist nur unter 0° beständig und bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagirt und sehr stechend nach Eisessig riecht; auf der Haut erzeugt sie Blasen. Die wässerige Lösung zersetzt sich über 0° rasch in Kohlendioxyd und Ammoniak: $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Bei 0° wandelt sich die flüssige Cyansäure ziemlich rasch in das polymere Cyamelid um, eine weisse porzellanartige Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Destilliren wieder in Cyansäure übergeht. Ueber 0° erfolgt die Umwandlung von flüssiger Cyansäure in Cyamelid unter explosionsartigem Aufkochen (vgl. Formaldehyd S. 192). In Alkoholen löst sich die Cyansäure zu Allophansäureestern (S. 394).

Kaliumcyanat, *gewöhnliches cyansaures Kalium*, auch *Kaliumisocyanat* genannt N:C.OK oder O:C:NK entsteht durch Oxydation von Cyankalium (S. 227) an der Luft oder mittelst eines Oxydationsmittels wie Bleioxyd, Mennige, Kaliumpermanganat oder Natriumhypochlorid (B. **26**, R. 779). Am bequemsten erhitzt man kleine Portionen (3—5 g) eines innigen Gemenges von 100 Th. Ferrocyankalium und 75 Th. Kaliumdichromat in einer eisernen Schale, wobei sich kein NH_3 entwickeln darf (B. **26**, 2438). Es entsteht auch beim Einleiten von Dicyan oder Cyanchlorid in Kalilauge (B. **13**, 2201). Es krystallisirt in glänzenden, dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen oder in quadratischen Tafeln (B. **27**, 837) und löst sich leicht in kaltem Wasser, schwieriger in heissem Alkohol. In wässeriger Lösung zersetzt es sich rasch in Ammoniak und Kaliumcarbonat.

In den wässerigen Lösungen der Salze der Schwermetalle bringt Kaliumcyanat Niederschläge der entsprechenden Metallcyanate hervor; das Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalz sind weiss, das Kupferoxydulsalz ist grün gefärbt. Die Umsetzungen des Kaliumsalzes mit Aethylsulfat und des Silbersalzes mit Jodaethyl zu Estern der Isocyansäure befürworten die Formeln: O:C:NK und O:C:NAg.

Ammoniumcyanat $CN.O.NH_4$ oder $CO:N(NH_4)$ bildet sich beim Zusammentreten von Cyansäuredämpfen mit trockenem Ammoniak als ein weisses krystallinisches Pulver. Durch Kalilauge wird es in Kaliumisocyanat und Ammoniak zerlegt. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung geht es in den isomeren *Harnstoff* (S. 389) über. In gleicher Weise verwandeln sich die cyansauren Salze der primären und secundären Amine in alkylirte Harnstoffe, während die Salze der tertiären Amine unverändert bleiben.

Ester der normalen Cyansäure (*Cyanaetholine*), die noch nicht in reinem Zustande erhalten wurden, entstehen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate.

Cyansäureaethylester, *Cyanaetholin* $CN.OC_2H_5$ bildet ein farbloses Oel, vom spec. Gew. 1,127 bei 15°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht unzersetzt flüchtig. Beim Aufbewahren geht er in den polymeren festen *Cyanursäureaethylester* (S. 410) über.

Isocyansäureester, Alkylcarbimide oder Alkylcyanate wurden 1848 von Würtz 1) durch Destillation von alkylschwefelsauren Alkalisalzen mit Kaliumcyanat zuerst erhalten:

$$SO_4K(C_2H_5) + CO:NK = CO:N.C_2H_5 + SO_4K_2.$$

Zugleich entstehen hierbei durch Polymerisation in grösserer Menge Ester der Isocyanursäure. 2) Die Isocyansäureester bilden sich ferner bei der Oxydation der Carbylamine (S. 232) mit Quecksilberoxyd:

$$C_2H_5.NC + O = C_2H_5N:CO;$$

und 3) durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Alkyljodide bei niederer Temperatur:

$$C_2H_5J + CO:NAg = CO:N.C_2H_5 + AgJ.$$

Die Isocyansäureester sind flüchtige, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, von sehr unangenehm stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. In Aether sind sie unzersetzt löslich. Beim Aufbewahren verwandeln sie sich ziemlich rasch in die polymeren Isocyanursäureester.

Isocyansäuremethylester, *Methylisocyanat, Methylcarbimid* $CO{=}N.CH_3$ Sdep. 44°. **Isocyansäureaethylester,** Sdep. 60°. **Isocyansäureallylester** $CONC_3H_5$, Sdep. 82°.

Umwandlungen. Aus den Reactionen der Isocyansäureester folgt, dass in ihnen die Alkylgruppen mit Stickstoff verbunden sind, sie sind Carbimidderivate:

1) Beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzen sie sich in Kaliumcarbonat und primäre Aminbasen, die auf diesem Weg von Würtz entdeckt wurden (S. 190).

2) Aehnlich wirken auch wässerige Säuren:

$$CO{:}N.C_2H_5 + H_2O + HCl = CO_2 + C_2H_5.NH_2.HCl.$$

3) Mit Ammoniak und den Aminen bilden sie alkylirte Harnstoffe (S. 381). 4) Mit Wasser zersetzen sie sich sogleich in CO_2 und dialkylirte Harnstoffe; es bilden sich hierbei zunächst unter Entwickelung von CO_2 Amine, die dann mit überschüssigem Isocyansäureester zu *dialkylirten Harnstoffen* (S. 381) zusammentreten. 5) Mit Fettsäuren gehen sie unter CO_2 Entwicklung in alkylirte primäre Säureamide (S. 259), mit 6) Säureanhydriden in alkylirte secundäre Säureamide (S. 260) über.

7) Mit Alkoholen bilden die Isocyansäureester *Alkylcarbaminsäureester* (S. 387). 8) Als Derivate des Ammoniaks vermögen sich die Isocyansäureester unmittelbar mit Halogenwasserstoffsäuren zu verbinden, dabei entstehen *Harnstoffchloride* (S. 388), aus denen durch Destillation mit Kalk wieder die Isocyansäureester abgeschieden werden können:

$$CONC_2H_5 \xrightarrow{HCl} Cl.CONHC_2H_5.$$

Acetylisocyanat $CONCOCH_3$, Sdep. gegen 80°, wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber (S. 412) erhalten. Für die Auffassung als Acetylisocyanat sprechen die Umwandlungen mit Alkohol und Ammoniak zu Acetylurethan (S. 388) bezw. Monacetylharnstoff (S. 392) (B. **23**, 3510).

Cyanursäure und ihre Alkylabkömmlinge.

Wie für die Formel der Cyansäure, so sind auch für die der **Tricyansäure** zwei Structurfälle möglich:

```
      HO_C=N_C_OH                 OC_NH_CO
1)      |    ||      und    2)    |     |
        N=C_N                     HN_CO_NH
          |
          OH
  Normale Cyanursäure           Isocyanursäure
                               oder Tricarbimid.
```

Die gewöhnliche Cyanursäure ist wahrscheinlich nach der Formel 1) constituirt, da durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$, wie auch von Alkyljodiden auf gew. cyanursaures Silber Ester der normalen Cyanursäure gebildet werden (S. 410). Die Isocyanursäure (nach der Formel 2) ist in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Verseifen der Isocyanursäureester (S. 411), die nach der Carbimidformel 2 constituirt sind, wird stets gew. Cyanursäure erhalten (B. 20, 1056).

Cyanursäure $\begin{matrix}HO.C:N——C.OH\\ \dot{N}:C(OH).\ddot{N}\end{matrix}$ wurde bereits von Scheele bei der trocknen Destillation der Harnsäure beobachtet. Sie entsteht 1) aus Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$ oder Tricyanbromid (B. 16, 2893) beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130^0 oder Alkalien. 2) Fügt man zu der Lösung von cyansaurem Kalium verdünnte Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres cyanursaures Kalium $C_3N_3O_3H_2K$ ab, aus welchem durch Mineralsäuren Cyanursäure dargestellt werden kann. 3) Ferner bildet sich Cyanursäure a) beim Erhitzen von Harnstoff b) sowie von Carbonyldiharnstoff (S. 395), c) beim Leiten von Chlor über 130—140^0 warmen Harnstoff:

$$3CON_2H_4 = C_3O_3N_3H_3 + 3NH_3$$
$$NH_2CONH.CO.NHCONH_2 = C_3O_3N_3H_3 + NH_3$$
$$3Cl + 3CON_2H_4 = C_3O_3N_3H_3 + 2NH_4Cl + HCl + N.$$

Die Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$ krystallisirt aus Wasser in grossen, rhombischen Prismen. Sie löst sich in 40 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Bei der Destillation zerfällt sie in Cyansäure. Mit PCl_5 geht sie in Tricyanchlorid über.

Besonders charakteristisch ist das Trinatriumsalz der dreibasischen Cyanursäure.

Normale Cyanursäureester entstehen 1) durch Polymerisirung der normalen Cyansäureester (Cyanaetholine) bei längerem Stehen und bilden sich daher neben den Cyanaetholinen bei deren Darstellung durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholate. 2) Leichter gewinnt man sie durch Einwirkung von Cyanurchlorid oder -bromid auf Natriumalkoholate (B. 18, 3263; 19, 2063). 3) Ferner entstehen die normalen Cyanursäureester durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercyanurat $C_3N_3(OAg)_3$ bei 100^0.

Cyanursäuremethylester, Schmp. 135^0, Sdep. 263^0. **Cyanursäureaethylester**, Schmp. 29^0, Sdep. 275^0.

Durch Erwärmen mit Alkalien werden die normalen Cyanursäureester in Cyanursäure und Alkohol gespalten. Sie addiren 6 Atome Br. PCl_5 führt sie in Cyanurchlorid über. Beim Kochen verwandeln sie sich allmählich in Isocyanursäureester.

Durch partielles Verseifen der normalen Cyanursäureester mit Alkalien oder Barytwasser entstehen normale Dialkylcyanursäuren, welche sich beim Erhitzen in Dialkylisocyanursäuren umlagern (B. **19**, 2067):

Dimethylcyanursäure $C_3N_3(OCH_3)_2OH$, Schmp. 160—180° in **Dimethylisocyanursäure**, Schmp. 222°.

Cyanurtriacetat $C_3N_3(OCOCH_3)_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 170° und entsteht aus Silbercyanurat und Acetylchlorid.

Isocyanursäureester, *Tricarbimidester* $C_3O_3(NCH_3)_3$, entstehen 1) neben den Isocyansäureestern bei deren Darstellung durch Destillation von cyansaurem Kalium mit aetherschwefelsauren Salzen (S. 408). 2) Ferner entstehen sie leicht durch moleculare Umlagerung der isomeren Cyanursäureester beim Erhitzen, und werden daher neben den letzteren oder an Stelle derselben bei energischen Reactionen gebildet, so beim Destilliren von cyanursaurem Kalium mit ätherschwefelsauren Salzen oder von cyanursaurem Silber mit Alkyljodiden (S. 410). Die Isocyanursäureester sind krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper, die unzersetzt destilliren. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ähnlich den Isocyansäureestern in Carbonat und primäre Amine:

$$C_3O_3(N.CH_3)_3 + 6KOH = 3CO_3K_2 + 3NH_2.CH_3.$$

Isocyanursäure-methylester, *Methyltricarbimid* $C_3O_3(NCH_3)_3$, Schmp. 176°, Sdep. 296°. **Isocyanursäureaethylester**, Schmp. 95°, Sdep. 276°, mit Wasserdampf flüchtig.

Dialkylisocyanursäuren s. o. bei Dimethylcyanursäure.

Halogenverbindungen des Cyans und ihre Polymeren.

Die Cyanhalogene sind einerseits als Chlorid, Bromid und Jodid der Cyansäure, andrerseits als Nitrile der nicht existenzfähigen Chlor-, Brom- und Jodkohlensäure aufzufassen:

(Cl.COOH)	ClCONH$_2$	ClC≡N
Chlorkohlensäure	Harnstoffchlorid	Chlorcyan.

Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Metallcyanide: Quecksilbercyanid und auf wässerige Blausäure. Das Chlorid und das Bromid vermögen sich zu Tricyaniden zu condensiren, in denen die Tricyangruppe $C_3N_3 =$

```
-C=N-C-
 |    ||
 N=C-N
   |
```

anzunehmen ist, das Radical der Cyanursäure.

Cyanchlorid CNCl, Schmp. —5°, Sdep. +15°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Blausäure, oder auf eine wässerige Quecksilbercyanidlösung. Beim Aufbewahren geht es in *Cyanurchlorid* (S. 412) über. Mit NH_3 bildet es NH_4Cl und Cyanamid $CN.NH_2$. In Alkalien löst es sich unter Bildung von Metallchloriden und isocyansauren Salzen.

Cyanbromid CNBr, Schmp. 52°, Sdep. 61°.

Cyanjodid CNJ, sublimirt bei 45° ohne zu schmelzen in glänzenden, weissen Nadeln.

In Wasser sind diese Verbindungen nur wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dämpfe besitzen einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und wirken äusserst giftig.

Cyanurhalogenide gehen durch Erhitzen mit Wasser in Cyanursäure über.

Tricyanchlorid, *Cyanurchlorid, festes Chlorcyan* $\begin{matrix} ClC{-}N{=}CCl \\ \ddot{N}{-}CCl{=}\dot{N} \end{matrix}$, Schmp. 146°, Sdep. 190°, bildet sich 1) beim Aufbewahren von flüssigem Chlorcyan in zugeschmolzenen Röhren. Direct entsteht es 2) beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Cyanwasserstoff oder in wasserfreien Cyanwasserstoff bei directem Sonnenlicht (B. **19**, 2056). 3) Ferner bei der Destillation von Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ mit Phosphopentachlorid (A. **116**, 357). Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird es in HCl und Cyanursäure zerlegt (B. **19**, R. 599).

Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$, schmilzt über 300° und ist bei höherer Temperatur flüchtig. Entsteht 1) aus Bromcyan bei Gegenwart von etwas Brom, oder 2) beim Erhitzen der ätherischen Lösung von Bromcyan auf 130—140°. Leichter wird es durch Erhitzen von trockenem gelbem oder rothem Blutlaugensalz mit Brom auf 250° (B. **16**, 2893), oder durch Einleiten von HBr in eine ätherische CNBr Lösung (B. **18**, 3262) erhalten.

Cyanurjodid $C_3N_3J_3$, dunkelbraunes unlösliches Pulver, entsteht durch Einwirkung von HJ Säure auf Cyanurchlorid. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt es glatt in Jod und Paracyan $(CN)_n$ (B. **19**, R. 599).

Anhang: **Knallsäure und Fulminursäure.**

Die Salze der in freiem Zustand nicht existenzfähigen Knallsäure ($C_2N_2O_2H_2$?) haben dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Salze der Cyansäure; eines der ersten Beispiele isomerer Verbindungen (Liebig 1823). Die Constitution der Knallsäure ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Kekulé (A. **101**, 200) fasste sie als Nitroacetonitril $CH_2NO_2.CN$ auf. Von anderen für die Knallsäure aufgestellten Formeln seien die von Steiner (B. **16**, 2419) $\begin{matrix} C{=}N.OH \\ \| \\ C{=}N.OH \end{matrix}$ und die von Holleman (B. **26**, 1403) $\begin{matrix} CH{=}N{-}O \\ | \quad\quad | \\ CH{=}N{-}O \end{matrix}$ befürworteten, angeführt.

Das wichtigste Salz der Knallsäure ist das Knallquecksilber, das technische Verwendung findet als Explosionserreger, als Bestandtheil der Zündhütchen-Füllmischung.

Knallquecksilber $HgC_2N_2O_2 + {}^1/_2H_2O$ (B. **18**, R. 148) entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf eine Lösung von Hg in überschüssiger Salpetersäure (B. **9**, 787; **19**, 993, 1370). Das Knallquecksilber krystallisirt in seideglänzenden, weissen Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen, durch Stoss und Schlag, wie auch durch conc. Schwefelsäure explodirt es äusserst heftig. Durch Schwefelwasserstoff wird aus der Lösung Quecksilbersulfid gefällt, während die freigewordene Knallsäure sogleich in CO_2 und Rhodanammonium zerfällt. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure wird unter Entwickelung von CO_2 Hydroxylaminchlorhy-

drat gebildet, ein Verfahren, das sich zur Darstellung von Hydroxylamin eignet (B. **19**, 993). Mit Brom liefert es ein Dibromid unter Ersatz des Hg durch Brom. Durch Chlorgas wird das Knallquecksilber in $HgCl_2$, CNCl und CCl_3NO_2 (S. 380) zersetzt. Durch wässeriges NH_3 zerfällt es in Harnstoff und Guanidin (vgl. Acetylisocyanat S. 409).

Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$ wird ähnlich dem Knallquecksilber erhalten und ist noch explosiver. Aus der heissen Lösung von Knallsilber wird durch Chlorkalium 1 Atom Silber als Chlorsilber gefällt; aus der Lösung krystallisirt das Doppelsalz $C_2AgKN_2O_2$, aus welchem durch Salpetersäure das saure Silbersalz $C_2AgHN_2O_2$ als unlöslicher weisser Niederschlag gefällt wird. Kocht man Knallquecksilber mit Wasser und Kupfer oder Zink, so wird Quecksilber gefällt und es entstehen Knallkupfer $C_2CuN_2O_2$ und Knallzink $C_2ZnN_2O_2$. Mit Natriumamalgam bildet sich Knallnatrium $C_2Na_2N_2O_2$.

Dibromnitroacetonitril oder *Dibromglyoximperoxyd* $\begin{matrix}BrC{=}N{-}O\\ \dot{}\quad\dot{}\\ BrC{=}N{-}O\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CBr_2NO_2\\ \dot{}\\ CN\end{matrix}$ (?), Schmp. 50°, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht diese Verbindung in BrH, NH_3, NH_2OH und *Oxalsäure* über. Durch Einwirkung von Anilin entsteht aus dem Dibromid wahrscheinlich das Dioxim des Oxanilids $\begin{matrix}C_6H_5NHC{=}NOH\\ \dot{}\\ C_6H_5NHC{=}NOH\end{matrix}$.

Fulminursäure $CN.CH(NO_2).C{\lt}^{OH}_{NH}$ (?). Ihre Alkalisalze entstehen beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Chlorammonium und Wasser; das Natriumsalz geht mit Salpeter-Schwefelsäure in Trinitroacetonitril (S. 429) über. Die freie, aus dem Bleisalz mit H_2S dargestellte Säure verpufft bei 145°. Besonders charakteristisch ist das **Cuprammoniumsalz** $C_3N_3O_3H_3$ $(CuNH_3)$, purpurfarbene Kryställchen. Das Silbersalz liefert mit Jodaethyl bei 80—90° den **Aethylester** $C_3H_2N_3O_2(OC_2H_5)$, Schmp. 133°, der beim Kochen mit H_2O und Alkohol in **Desoxyfulminursäure** $C_3N_3H_3O_2$, Schmp. 184° übergeht (B. **25**, 431, 2756).

Schwefelverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren.

Den zwei denkbaren isomeren Cyansäuren (S. 406) entsprechen zwei mögliche, structurisomere Schwefelcyansäuren:

N≡C–SH	und	S=C=NH
Thiocyansäure, Rhodanwasserstoff		Isothiocyansäure, Sulfcarbimid.

Die bekannte Thiocyansäure und deren Salze, die sog. Rhodanmetalle (die Gruppe NC.S– wird Rhodan genannt) sind nach der ersten Formel constituirt. Ihre Salze entstehen aus den Cyanmetallen durch Addition von Schwefel (S. 227), ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff die Isocyanate (S. 227, 407) gebildet werden;

hierbei ist die verschiedene Bindungsweise von Schwefel und Sauerstoff bemerkenswerth:

$$CNK + O = CO{:}NK \qquad CNK + S = CN.SK.$$

Die Isothiocyansäure CS.NH (Sulfcarbimid) und deren Salze sind nicht bekannt. Dagegen existiren Ester derselben: die Senföle, welche mit den Rhodanestern isomer sind.

Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure CN.SH wird in freiem Zustande abgeschieden, wenn man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, oder das Quecksilbersalz mit trockenem H_2S oder HCl zerlegt. Sie bildet in der Kälte eine stechend riechende Flüssigkeit, die aus der Kältemischung genommen, sich unter starker Erwärmung zu einem gelben amorphen Körper polymerisirt (B. **20**, R. 317). Löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Die freie Säure, wie auch ihre löslichen Salze färben Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth, eine höchst empfindliche Reaction, die bei Anwendung von CNSK auf der Bildung von $(CNS)_6Fe_2 + 9CNSK$ beruht (B. **22**, 2061). Dieser Reaction verdanken die Rhodanverbindungen ihren Namen (*ῥόδον*, Rose). Die freie Säure zersetzt sich bei Gegenwart starker Säuren, in Cyanwasserstoff und *Persulfocyansäure* $C_2N_2S_3H_2$ (S. 415).

Rhodansalze: Die Alkalisalze der Thiocyansäure entstehen, ähnlich denen der Isocyansäure, durch Schmelzen der Cyanmetalle mit Schwefel.

Rhodankalium CN.SK krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Prismen, die in feuchter Luft zerfliessen. Das Natriumsalz ist sehr leicht zerfliesslich und findet sich im Speichel und im Harn verschiedener Thiere.

Rhodanammonium $CN.S.NH_4$ entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium, oder von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Am leichtesten erhält man es durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak:

$$CS_2 + 4NH_3 = CN.S.NH_4 + (NH_4)_2S.$$

Es krystallisirt in Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Es schmilzt gegen 150° und wandelt sich bei 170—180° in Sulfoharnstoff (S. 398) um, ähnlich wie cyansaures Ammon in Harnstoff (S. 389) übergeht.

Die Rhodansalze der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. **Rhodanquecksilber** $(CNS)_2Hg$, ein grauweisser, amorpher Niederschlag, der, angezündet, unter starkem Aufschwellen verglimmt (Pharaoschlange). Das **Silbersalz** CNSAg, ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, auf dessen Entstehen das Titrirungsverfahren von Volhard beruht (A. **190**, 1).

Cyansulfid, *Schwefelcyan, Thiocyansäureanhydrid* $(CN)_2S$, Schmp.

65°, entsteht aus CNSAg und Jodcyan, sublimirt bereits bei 30° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anhang: **Persulfocyansäure**, *Xanthanwasserstoff* $C_2N_2H_2S_3$, gelbe, wenig in Wasser lösliche Prismen, ist ein Zersetzungsproduct von Rhodanwasserstoff (S. 414). Liefert mit Alkalien: **Dithiocyansäure** $C_2N_2H_2S_2$ (A. **179**, 204).

Pseudoschwefelcyan $C_3N_3HS_3$ (?) entsteht durch Oxydation von Rhodankalium mit Salpetersäure oder Chlor. Es bildet ein gelbes amorphes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, das sich in Alkalien mit gelber Farbe löst. Verwandt mit dem Pseudoschwefelcyan ist das sog. **Kanarin**, das aus Rhodankalium durch Electrolyse oder durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure gewonnen wird (B. **17**, R. 279, 522; **18**, R. 676). Das Kanarin findet als Farbstoff Anwendung, der Baumwolle ohne Beize gelb bis orange färbt.

Alkylrhodanide, *norm. Sulfocyansäureester* entstehen 1) durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen oder mit Alkylhaloïden: $CN.SK + C_2H_5J = CN.S.C_2H_5 + KJ$.
Ferner 2) durch Einwirkung von CNCl auf die Mercaptide:

$$C_2H_5.SK + CNCl = C_2H_5.S.CN + KCl.$$

Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von lauchartigem Geruch. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Cyanwasserstoff und Mercaptane gespalten:

$$CNS.C_2H_5 + 2H = CNH + C_2H_5.SH.$$

Mit alkoholischer Kalilösung dagegen bilden sie beim Erwärmen Rhodankalium, während die isomeren Senföle kein Rhodankalium geben. Durch kochende Salpetersäure werden sie unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren (S. 152) oxydirt, wodurch bewiesen wird, dass die Alkylgruppe in den Alkylrhodaniden mit Schwefel verbunden ist.

Beim Erhitzen auf 180—185° lagert sich der Methylester in das isomere Senföl um, noch weit leichter erfolgt diese Umlagerung bei dem Allylrhodanid, siehe *Allylsenföl* S. 417.

Sulfocyansäuremethylester, *Rhodanmethyl* $CN.S.CH_3$, spec. Gew. 1,080 (0°). **Sulfocyansäureaethylester**, Sdep. 142°. **Isopropylester**, Sdep. 152 bis 153°. **Sulfocyansäureallylester** $CN.S.C_3H_5$, siedet bei 161° unter Umwandlung in das isomere *Senföl*.

Rhodanverbindungen von Ketonen und Fettsäuren. Es möge hier das Rhodanaceton und die Rhodanessigsäure erwähnt werden.

Rhodanaceton $CN.S.CH_2COCH_3$, entsteht aus Rhodanbaryum und Chloraceton (S. 213). Es bildet ein kaum gefärbtes Oel vom spec. Gew. 1,180 (20°), etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Unter dem Einfluss von Alkalicarbonat lagert es sich um in *Methyloxythiazol*
$\begin{matrix} CH_3{-}C{-}N \\ HC{-}S \end{matrix}\!\!>\!C.OH$ (B. **25**, 3648).

Rhodanessigsäure, *Sulfo-* oder *Thiocyanessigsäure* $CNS.CH_2CO_2H$, entsteht aus Chloressigsäure mit Rhodankalium und bildet ein dickes Oel; der Aethylester, aus Chloressigsäureester, siedet gegen 220°. Beim Kochen mit Salzsäure nimmt der Ester zunächst Wasser auf, spaltet Alkohol ab und geht in die sog. *Senfölessigsäure* $\begin{matrix} CH_2{-}S \\ CO{-}NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ über (A. **249**, 27).

Die so aus α-Chlorketonen und α-Chlorfettsäuren mit Rhodanammonium aus den zunächst gebildeten Rhodanverbindungen sich ableitenden heterocyclischen Verbindungen gehören zu den Thiazolen, die später abgehandelt werden.

Senföle, *Ester der Isothiocyansäure.* Die Ester der in freiem Zustand nicht bekannten Isothiocyansäure $CS{=}NH$ werden nach ihrem wichtigsten Vertreter Senföle genannt. Dieselben müssen als Sulfcarbimidderivate aufgefasst werden.

Bildungsweisen. 1) Aus den isomeren *Rhodanalkylen* beim Erhitzen durch Umlagerung (S. 407):

$$CNS.C_3H_5 \longrightarrow CS{=}NC_3H_5.$$

2) Aus *primären Aminen.* Dieselben verbinden sich a) in ätherischer Lösung mit CS_2 zu alkyldithiocarbaminsauren Alkylammoniumsalzen (B. **23**, 282). b) In der wässerigen Lösung dieser Salze entstehen mit NO_3Ag, $HgCl_2$ oder Eisenchlorid (B. **8**, 108) die schwer löslichen Metallsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren, welche c) durch Kochen mit Wasser in Metallsulfide, H_2S und Senföle zerlegt werden:

$$2CS\begin{matrix}\diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown S.NH_3(C_2H_5)\end{matrix} \xrightarrow{2NO_3Ag} 2CS\begin{matrix}\diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown SAg\end{matrix} \longrightarrow \frac{2CS{=}NC_2H_5}{Ag_2S+H_2S}$$

Auf dieser von A. W. Hofmann ermittelten Reaction beruht die sog. *Senfölprobe* zum Nachweis *primärer Amine* (S. 165) (B. **1**, 170).

Auch durch Jod werden aus den Alkylammoniumsalzen der Alkyldithiocarbaminsäuren Senföle gebildet, aber nur in geringer Menge.

3) Aus Dialkylthioharnstoffen (S. 399) mit P_2O_5 (B. **15**, 985).

4) Aus Isocyansäureestern mit P_2S_5 (B. **18**, R. 72).

Eigenschaften. Die Senföle sind in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten, von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie sieden bei niedrigeren Temperaturen, als die isomeren Thiocyansäureester.

Umwandlungen. 1) Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, oder mit Wasser auf 200°, zerfallen sie in primäre *Amine* (S. 162), Schwefelwasserstoff und Kohlensäure:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 2H_2O = H_2NC_2H_5 + CO_2 + SH_2.$$

2) Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht neben dem Amin *Kohlenoxysulfid* COS (S. 383). 3) Beim Erhitzen mit Carbonsäuren liefern sie monoacidylirte Säureamide und COS, 4) mit Carbonsäureanhydriden: diacidylirte Säureamide und COS (B. **26**, 2648). 5) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) zerfallen sie in Thioformaldehyd (S. 199) und primäre Amine nach der Gleichung:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 4H = CSH_2 + NH_2.C_2H_5.$$

6) Mit absolutem Alkohol auf 100° oder mit alkoh. Kalilösung erhitzt, bilden die Senföle Sulfurethanderivate. 7) Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen (S. 399). 8) Beim Kochen der alkoh. Lösung mit HgO oder $HgCl_2$ wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Isocyansäureestern, welche mit Wasser sogleich Dialkylharnstoffe liefern (S. 391).

Methylsenföl, *Isosulfocyansäure-methylester*, *Methylsulfcarbimid* $CSNCH_3$, Schmp. 34°, Sdep. 119°. **Aethylsenföl**, Sdep, 133°, spec. Gew. 1,019 (0°). **Propylsenföl**, Sdep. 153°. **Isopropylsenföl**, Sdep. 137°. **n-Butylsenföl**, Sdep. 167°. **Isobutylsenföl**, Sdep. 162°. **Tertiärbutylsenföl**, Sdep. 142°. **n-Hexylsenföl**, Sdep. 212°. Sec. **Octylsenföl**, Sdep. 232—233°.

Seines Vorkommens halber ist bemerkenswerth: **sec. Butylsenföl** $CS.NCH\langle{}^{C_2H_5}_{CH_3}$, Sdep. 159,5°, spec. Gew. 0,944 (12°), das sich im ätherischen Oel des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) findet.

Das wichtigste der Senföle aber, von welchem die Isothiocyansäureester den Namen Senföle erhalten haben ist das:

Allylsenföl, *Allylisosulfocyansäureester* $CSN.CH_2CH:CH_2$, Sdep. 150,7°, spec. Gew. 1,017 (10°), bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Senföls, welches durch Destilliren von zerstossenem schwarzen Senfsamen von *Sinapis nigra* mit Wasser gewonnen wird sowie des Meerrettigöles von *Cochlearia armoracia*. Es entsteht aus dem in dem Senfsamen enthaltenen myronsauren Kalium, einem *Glycoside* (s. diese), indem letzteres bei Gegenwart von Wasser, unter dem Einfluss eines in den Samen vorhandenen ungeformten Fermentes, des Myrosins, in Traubenzucker, primäres Kaliumsulfat und *Senföl* zerfällt. Die Reaction geht schon bei 0° vor sich, und bildet sich hierbei zugleich in geringer Menge Rhodanallyl:

$$C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2 = C_6H_{12}O_6 + SO_4KH + CS.N.C_3H_5.$$

Künstlich erhält man das Allylsenföl durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium (S. 415), oder mit Rhodansilber durch eine intramoleculare Umlagerung (S. 45) des zunächst entstandenen Allylrhodanates (Gerlich, A. 178, 80):

$$CN.SK + C_3H_5J = CS.N.C_3H_5 + KJ,$$

Das Allylsenföl ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Es riecht sehr stechend und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt es nach der Gleichung:

$$CS.N.C_3H_5 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + NH_2.C_3H_5.$$

Mit wässerigem Ammoniak vereinigt es sich zu *Allylthioharnstoff* (S. 399). Mit Wasser und Bleioxyd erwärmt, bildet es *Diallylharnstoff* (S. 391).

Thio- oder Sulfocyanursäure $C_3N_3(SH)_3$ entspricht der Cyanursäure. Die Isothiocyanursäure ist ebensowenig, wie die Isocyanursäure bekannt. Die Thiocyanursäure entsteht aus Cyanurchlorid (S. 412) und Kaliumsulfhydrat. Sie bildet feine, gelbe Nadeln, die sich über 200° zersetzen ohne zu schmelzen.

Thiocyanursäureester entstehen durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriummercaptide und durch Polymerisirung der Thiocyansäureester CN.SR' beim Erhitzen mit wenig Salzsäure auf 180°. Beim Erhitzen mit mehr Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Mercaptane gespalten. **Methylester** $C_3N_3(SCH_3)_3$, Schmp. 188°, liefert mit NH_3 (B. **18**, 2755) **Melamin** $C_3N_3(NH_2)_3$ (S. 419).

Isothiocyanursäureester $C_3S_3(NR')_3$ scheinen durch Polymerisation aus Senfölen mittelst Kaliumacetat zu entstehen (B. **25**, 876).

Cyanamid und die Amide der Cyanursäure.

Cyanamid $CN.NH_2$, Schmp. 40°, das Nitril der Carbaminsäure, das durch Aufnahme von Wasser in das Amid der Carbaminsäure, in Harnstoff übergeht, zeigt einige Reactionen, nach denen es als NH=C=NH oder Carbodiimid aufzufassen wäre. Eine völlig sichere Entscheidung zwischen beiden Formulirungsmöglichkeiten ist noch nicht zu geben (S. 406). Das Cyanamid entsteht 1) durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf die ätherische oder wässerige Lösung von Ammoniak (Bineau 1838, Cloëz und Cannizzaro 1851):

$$CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl.$$

2) Leichter gewinnt man es durch sog. Entschwefelung von Thioharnstoff mittelst $HgCl_2$, PbO_2 oder am besten Quecksilberoxyd (B. **18**, 461):

$$CS\langle^{NH_2}_{NH_2} + HgO = CN_2H_2 + HgS + H_2O.$$

Es bildet eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystallmasse. Beim Erhitzen polymerisirt es sich zu *Dicyandiamid* (S. 405) und *Tricyantriamid* oder *Melamin* (S. 419).

Salze. Mit starken Säuren bildet Cyanamid Salze, die durch Wasser zerlegt werden; andererseits vermag es auch mit Metallen Salze zu bilden. Fügt man zu der wässerigen Lösung von Cyanamid ammoniakalisches Silbernitrat, so wird das Silbersalz $CN.NAg_2$ (s. Diaethylcyanamid), als gelber amorpher Niederschlag gefällt.

Umwandlungen. 1) Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure nimmt Cyanamid leicht Wasser auf und bildet Harnstoff (S. 390); 2) mit H_2S entsteht Schwefelharnstoff (S. 398). 3) Mit Ammoniak verbindet es sich zu Guanidin (S. 402), mit den Chlorhydraten primärer Amine zu substituirten Guanidinen.

Monalkylcyanamide entstehen 1) durch Einwirkung von CNCl auf primäre Amine in ätherischer Lösung und 2) beim Erwärmen der Alkylthioharnstoffe mit HgO und H_2O. **Methylcyanamid** $CN.NH.CH_3$ und **Aethylcyanamid** $CN.NH.C_2H_5$ sind nicht krystallisirbare dicke Syrupe von neutraler Reaction. Sie verwandeln sich leicht in die polymeren Isomelaminderivate (S. 420). **Allylcyanamid** $CN.NH(C_3H_5)$, **Sinamin** genannt, entsteht aus Allylthioharnstoff, ist krystallinisch und polymerisirt sich leicht zu Triallylmelamin.

Dialkylcyanamide: **Diaethylcyanamid** $CN.N(C_2H_5)_2$ entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Cyanamidsilber, welchem darnach die Formel $CN.NAg_2$ zukommt. Eine bei 186—190^0 siedende Flüssigkeit. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, NH_3 und Diaethylamin $NH(C_2H_5)_2$.

Ein dialkylsubstituirtes Carbodiimid ist das: **Di-n-propylcarbodiimid** $C(=N.C_3H_7)_2$, Sdep. 177^0, aus symm. Dipropylthioharnstoff mit HgO (B. **26**, R. 189).

Amide der Cyanursäure und Imide der Isocyanursäure.

Von der Cyanursäure leiten sich drei Amide, von der hypothetischen Isocyanursäure, der Pseudoform der Cyansäure, leiten sich drei Imide ab:

OH N⟋C⟍N HO.C⟍N⟋C.OH	NH_2 N⟋C⟍N HO.C⟍N⟋C.OH	NH_2 N⟋C⟍N HO.C⟍N⟋C.NH_2	NH_2 N⟋C⟍N H_2N.C⟍N⟋C.NH_2
Norm. Cyanursäure	Cyanurmonamid, Ammelid	Cyanurdiamid, Ammelin	Cyanurtriamid, Melamin
O HN⟋C⟍NH OC⟍N⟋CO H	NH HN⟋C⟍NH OC⟍N⟋CO H	NH HN⟋C⟍NH OC⟍N⟋C:NH H	NH HN⟋C⟍NH HN:C⟍N⟋C:NH H
Isocyanursäure	Isocyanurmonamid, Melanurensäure	Isocyanurdiimid, Isoammelin	Isocyanurtriimid, Isomelamin.

Melamin, Cyanuramid $C_3N_3(NH_2)_3$ entsteht 1) neben *Melam* und *Melem* beim raschen Erhitzen von Rhodanammonium als Rhodanat (B. **19**, R. 340); 2) durch Polymerisirung von Cyanamid oder Dicyandiamid beim Erhitzen auf 150^0 (neben Melam); 3) durch Erhitzen von Trithiocyanursäure-methylester (S. 418) mit conc. Ammoniak auf 180^0; 4) durch Erhitzen von Cyanurchlorid mit conc. Ammoniak auf 100^0 (B. **18**, 2765):

$$C_3N_3Cl_3 + 6NH_3 = C_3N_3(NH_2)_3 + 3NH_4Cl.$$

Das Melamin ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden monoklinen Prismen. Es sublimirt beim Erhitzen und zersetzt sich in Mellon und NH_3. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird das Melamin durch Abspaltung von Ammoniak schrittweise in **Ammelin** $C_3H_5N_5O = C_3N_3(NH_2)_2.OH$ (s. o.), ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Alkalien und Mineralsäuren löst (B. **21**, R. 789), **Ammelid** $C_3H_4N_4O_2 = C_3N_3(NH_2)(OH)_2$, ein weisses Pulver, das mit Säuren und Basen Salze bildet und zuletzt in

Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ verwandelt (B. **19**, R. 341). Beim Schmelzen von Melamin mit Kalihydrat entsteht direct cyansaures Kalium.

Die sog. **Melanurensäure** $C_3H_4N_3O_2$, welche aus Melam und Melem (s. u.) durch Erhitzen mit conc. SO_4H_2 gewonnen wird, ist vielleicht identisch mit Ammelid (B. **19**, R. 341) oder stellt das isomere Iscyanurimid dar (B. **18**, 3106).

Alkylderivate der Melamine.

Während das Melamin nur in einer Form bekannt ist (ähnlich wie die Cyanursäure), als Cyanurtriamid, existiren zwei Reihen isomerer Alkylderivate, die sich vom normalen Melamin (Cyanurtriamid) und vom hypothetischen Isomelamin (S. 419) ableiten:

1) $C_3N_3(NHR')_3$ u. $C_3N_3(NR'_2)_3$ Normale Alkylmelamine — 2) $C_3N_3H_3(NR')_3$ Isoalkylmelamin.

Dieselben unterscheiden sich sowohl ihren Bildungsweisen als ihren Umsetzungsproducten nach deutlich von einander.

1) Die *normalen Alkylmelamine* entstehen aus den Trithiocyanursäureestern $C_3N_3(S.CH_3)_3$ (S. 418) und aus Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$ durch Erhitzen mit primären und secundären Aminen (B. **18**, R. 498):

$$C_3N_3Cl_3 + 3NH(CH_3)_2 = C_3N_3[N(CH_3)_2]_3 + 3HCl.$$

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Alkylamine gespalten.

Trimethylmelamin $C_3N_3(NH.CH_3)_3$, Schmp. 130°, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. **Triaethylmelamin** $C_3N_3(NH.C_2H_5)_3$, Schmp. 74—75°, krystallisirt in Nadeln.

Hexamethylmelamin $C_3N_3[N(CH_3)_2]_3$ bildet bei 171° schmelzende Nadeln. **Hexaaethylmelamin** $C_3N_3[N(C_2H_5)_2]_3$ ist flüssig, wird durch Salzsäure in Cyanursäure und 3 Mol. Diaethylamin zerlegt.

2) Die *Alkylisomelamine* entstehen durch Polymerisirung der Alkylcyanamide CN.NHR' beim Eindampfen ihrer Lösungen (erhalten aus den Alkylthioharnstoffen durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd und Wasser, s. S. 418, 419). Gleich den Alkylmelaminen sind es krystallinische Körper; beim Erhitzen mit Salzsäure aber werden sie in Cyanursäureester und Chlorammonium gespalten (B. **18**, 2784).

Trimethylisomelamin $C_3N_3H_3(N.CH_3)_3 + 3H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 179° und sublimirt schon gegen 100°. **Triaethylisomelamin** $C_3N_3H_3(N.C_2H_5)_3 + 4H_2O$ bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

Ueber Phenylderivate der zwischen Melamin und Isomelamin stehenden gemischten Melamine (zugleich Amid- und Imidkörper) s. A. W. Hofmann, B. **18**, 3217.

Anhang: **Melam** $C_6H_9N_{11} = [(NH_2)_2C_3N_3]_2NH$ (?), **Melem** $C_6H_6N_{10} = [(NH_2)C_3N_3(NH)]_2$ (?) und **Mellon** $C_6H_3N_9 = C_3N_3(NH)_3C_3N_3$ (?) entstehen beim Erhitzen von Rhodanammonium, die beiden ersteren bei 200°, das letztere beim Glühen. Sie bilden amorphe weisse Substanzen (B. **19**, R. 340).

---

10. Zweibasische Säuren, Dicarbonsäuren.

A. Paraffindicarbonsäuren, Oxalsäurereihe $C_nH_{2n-2}O_4$, $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten zwei Carboxylgruppen und sind daher zweibasisch. Je nach der Stellung der Carboxylgruppen unterscheiden sich die Dicarbonsäuren charakteristisch voneinander durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Das erste Glied der Reihe, die Oxalsäure $CO_2H.CO_2H$, zerfällt beim Erhitzen zumeist in CO_2,CO und H_2O, zum kleineren Theil in CO_2 und Ameisensäure. Die letztere Art des Zerfalls zeichnet alle diejenigen Homologen der Oxalsäure aus, bei welchen, wie bei der Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ die beiden Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen: die *β-Dicarbonsäuren.* Die Malonsäure selbst, sowie alle *Mono-* und *Dialkylmalonsäuren* zerfallen beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von CO_2 in Essigsäure, beziehungsweise Mono- und Dialkylessigsäuren. Der Typus für diese Säuren ist die Malonsäure:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{matrix} = CH_3CO_2H + CO_2$$

Malonsäure Essigsäure.

Stehen dagegen die beiden Carboxylgruppen wie in der gewöhnlichen oder Aethylenbernsteinsäure $CO_2H.CH_2-CH_2.CO_2H$ und in den Alkyl-aethylenbernsteinsäuren, an benachbarten Kohlenstoffatomen, so spalten diese *γ-Dicarbonsäuren* beim Erhitzen kein CO_2, sondern H_2O ab und liefern *Anhydride,* die man auch auf andere Weise darstellen kann, während Anhydride der Malonsäuren bis jetzt nicht bekannt geworden sind. Der Typus für diese Säuren ist die Aethylenbernsteinsäure:

$$\begin{matrix}CH_2COOH \\ \dot{C}H_2COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2CO\diagdown \\ \dot{C}H_2CO\diagup\end{matrix}O + H_2O$$

Aethylenbernsteinsäure Bernsteinsäure-anhydrid.

Ebenso verhält sich die Glutarsäure oder normale Brenzweinsäure $CO_2H.CH_2CH_2CH_2.CO_2H$, bei welcher die beiden Carboxylgruppen an zwei Kohlenstoffatomen stehen, die durch ein drittes getrennt sind; sie bildet beim Erhitzen wie die Aethylenbernsteinsäure ein entsprechendes Anhydrid. Alle Säuren, die man als Alkylglutarsäuren aufzufassen hat, verhalten sich ebenso:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2CO_2H \\ \diagdown CH_2CO_2H\end{matrix} = CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2CO\diagdown \\ \diagdown CH_2CO\diagup\end{matrix}O + H_2O$$

Glutarsäure Glutarsäureanhydrid.

Sind dagegen die Kohlenstoffatome, mit denen die Carboxylgruppen verbunden sind, durch zwei Kohlenstoffatome voneinander

getrennt, wie bei der Adipinsäure $CO_2H.CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$, so beeinflussen sie sich nicht beim Erhitzen. Die Adipinsäure ist unzersetzt flüchtig.

Wir theilen daher die zahlreichen Paraffindicarbonsäuren in verschiedene Gruppen ein und handeln nach der Oxalsäure, die Malonsäuregruppe, die Aethylenbernsteinsäuregruppe, die Glutarsäuregruppe ab. Hieran schliessen sich die nicht zu einer der drei Gruppen gehörigen Säuren wie Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure und andere mehr.

Bildungsweisen. Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Dicarbonsäuren sind die folgenden:

1) Oxydation von a) diprimären Glycolen, b) primären Oxyaldehyden, c) Dialdehyden, d) primären Oxysäuren und e) Aldehydosäuren (S. 425):

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ CH_2OH \end{matrix} \quad \begin{matrix} CHO \\ CHO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ COH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$$

Glycol — Glycolsäure — Glyoxal — Glyoxylsäure — Oxalsäure.

Ferner entstehen die zweibasischen Säuren durch Oxydation der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und der Säuren der Oelsäurereihe, wie auch der Fette mittelst Salpetersäure. Auch einige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in zweibasische Säuren übergeführt worden.

2) Durch Reduction ungesättigter Dicarbonsäuren:

$$\begin{matrix} CHCO_2H \\ CHCO_2H \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH_2CO_2H \\ CH_2CO_2H \end{matrix}$$

Fumarsäure — Aethylenbernsteinsäure

3) Durch Reduction von Oxydicarbonsäuren und Halogendicarbonsäuren (vgl. S. 471, 442).

Kernsynthetische Bildungsweisen. Sehr zahlreich sind die kernsynthetischen Bildungsweisen der Dicarbonsäuren.

4) Aus monojodirten (oder bromirten) Fettsäuren mit Silberpulver (B. **2**, 720):

$$2J.CH_2CH_2CO_2H + 2Ag = \begin{matrix} CH_2\text{-}CH_2CO_2H \\ CH_2\text{-}CH_2CO_2H \end{matrix} + 2AgJ$$

β-Jodpropionsäure — Adipinsäure

Ueber den anormalen Verlauf dieser Reaction bei Anwendung von α-Bromisobuttersäureester siehe *Trialkylglutarsäuren* (S. 444).

5a) Ueberführung der monohalogensubstituirten Fettsäuren in Cyanderivate und Kochen der letzteren mit Alkalien oder Säuren (vgl. S. 235 und 261):

$$CH_2\langle\begin{matrix} CO_2H \\ CN \end{matrix} + 2H_2O = CH_2\langle\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} + NH_3$$

Cyanessigsäure — Malonsäure.

5b) Ueberführung der Halogenadditionsproducte der Alkylene C_nH_{2n} in Cyanide und Verseifung der letzteren:

$$\begin{matrix} CH_2.CN \\ \dot{C}H_2.CN \end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix} + 2NH_3.$$

Es gelingt nur diejenigen Dihalogenparaffine in Dicyanide überzuführen, in welchen die Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

6) Für die Synthese der Mono- und Dialkylmalonsäuren ist es von der grössten Bedeutung, dass man die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe der Malonsäure in ihren Estern auf dieselbe Weise durch Alkylgruppen ersetzen kann, wie bei dem Acetessigester (S. 368). Eingehender wird diese Reaction bei der Malonsäuregruppe (S. 431) erörtert.

7) Durch Electrolyse concentrirter Lösungen der alkyläthersauren Kaliumsalze von Dicarbonsäuren (vgl. die Electrolyse von Monocarbonsäuren S. 69, 76, 238):

$$2\begin{matrix} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}O_2K \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}H_2CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2CO_2 + 2KOH + 2H$$

Malonaethylsaures Kalium   Bernsteinsäureaethylester.

8) Eine sehr allgemeine Methode zur Gewinnung von Dicarbonsäuren beruht auf der Spaltung von β-Ketondicarbonsäureestern, die man durch Einführung von den geeigneten Resten in Acetessigester erhält. Als Reagens dient conc. Alkalilauge (vgl. S. 370):

$$CH_3CO.CH\begin{matrix} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow CH_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$$

Acetmalonsäureester   Malonsäure

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}H_2.CO_2C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2CO_2H \\ \dot{C}H_2CO_2H \end{matrix}$$

Acetbernsteinsäureester   Bernsteinsäure.

9) Aus Tricarbonsäuren, bei welchen $2CO_2H$ Gruppen an demselben C Atom stehen durch Abspaltung von CO_2. Aethantricarbonsäure liefert Bernsteinsäure.

Isomerie. Die möglichen Structurisomerien der Dicarbonsäuren werden dadurch verursacht, dass die beiden Carboxylgruppen entweder an ein einziges oder an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Von den beiden ersten Gliedern der Reihe:

$$1)\ \begin{matrix} CO_2H \\ \dot{C}O_2H \end{matrix} \quad \text{und} \quad 2)\ CH_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$$

Oxalsäure   Malonsäure

sind keine Isomeren möglich. Für das dritte Glied $C_2H_4\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ existiren zwei Structurfälle:

3) $\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}$ und $CH_3CH\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$

Aethylendicarbonsäure, gew. Bernsteinsäure — Aethylidendicarbonsäure, Isobernsteinsäure

Von dem vierten Glied der Reihe der Brenzweinsäure von der Formel $C_3H_6\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ sind 4 Isomere möglich und bekannt:

4)			
CH_2CO_2H	CH_2CO_2H	$CH(CO_2H)_2$	CH_3
$\dot{C}H_2$	$\dot{C}HCO_2H$	$\dot{C}H_2$	$\dot{C}(CO_2H)_2$
$\dot{C}H_2CO_2H$	$\dot{C}H_3$	$\dot{C}H_3$	$\dot{C}H_3$
Glutarsäure norm. Brenzweinsre.	gew. Brenzweinsäure	Aethylmalonsäure	Dimethylmalonsäure.

5) Von dem fünften Glied, den Säuren $C_4H_8(CO_2H)_2$, sind 9 Isomere möglich, die man sämmtlich kennt:

a) die Adipinsäure $CO_2H[CH_2]_4CO_2H$,

b) α- und β-Methylglutarsäure,

c) symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure, Aethylbernsteinsäure,

d) Propyl-, Isopropyl- und Methylaethylmalonsäure.

Nomenclatur. Während die Namen der länger bekannten Grenzdicarbonsäuren, wie *Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure* u. s. w. an das Vorkommen oder eine Bildungsweise dieser Säuren erinnern, hat man die Namen der aus dem Malonsäureester synthetisch gewonnenen Säuren von der Malonsäure abgeleitet: *Methylmalonsäure, Dimethylmalonsäure.* Von der Aethylenbernsteinsäure leitet man die Namen der *Alkyl-aethylenbernsteinsäuren* ab u. s. w.

Die „Genfer Namen“ sind wie für die Monocarbonsäuren, so auch für die Polycarbonsäuren von dem entsprechenden Kohlenwasserstoff abgeleitet: Oxalsäure = [*Aethandisäure*]: Malonsäure = [*Propandisäure*]; Aethylenbernsteinsäure = [*Butandisäure*].

Die mit den zwei Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Reste bezeichnet man als Radicale der Dicarbonsäuren, z. B. CO.CO als *Oxalyl*, $CO.CH_2.CO$ als *Malonyl*, $CO.CH_2CH_2CO$ als *Succinyl.*

Schmelzpunkte der norm. Paraffindicarbonsäuren. Die normalen Paraffindicarbonsäuren zeigen eine Schmelzpunktsregelmässigkeit. Die Glieder mit gerader Kohlenstoffatomzahl schmelzen höher als die mit einer ungeraden Anzahl (Baeyer, S. 54).

Derivate der Dicarbonsäuren. Welche Abkömmlinge sich durch Veränderung einer Carboxylgruppe von einer Carbonsäure ableiten können, wurde bereits bei den Monocarbonsäuren entwickelt (S.219). Bei den Dicarbonsäuren ist natürlich die Zahl der denkbaren Abkömmlinge dadurch ausserordentlich viel grösser, dass entweder nur die eine Carboxylgruppe für sich verändert wird, oder beide

Carboxylgruppen sich an der Reaction betheiligen. Besonders bemerkenswerth sind die heterocyclischen Abkömmlinge der Aethylenbernsteinsäure- und Glutarsäuregruppe die oben bereits erwähnten Anhydride (S. 421) und die Säureimide, z. B. *Succinimid* $\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix} \!\!>\! NH$ und *Glutarimid* $CH_2 \!<\! \begin{matrix} CH_2CO \\ CH_2CO \end{matrix} \!>\! NH$.

Die Oxalsäure und ihre Abkömmlinge.

Oxalsäure, *Kleesäure* [*Aethandisäure*] $CO_2H.CO_2H$ (*Acidum oxalicum*) findet sich in vielen Pflanzen, namentlich als Kaliumsalz in den *Oxalis*- und *Rumex*arten; das Calciumsalz kommt häufig krystallisirt in den Pflanzenzellen vor. Ferner bildet das Calciumsalz manchmal den Hauptbestandtheil von Blasensteinen.

Künstlich entsteht die Oxalsäure 1) als vorletztes Oxydationsproduct aus vielen Kohlenstoffverbindungen wie Zucker, Stärke u. a. m. durch Oxydation mittelst Salpetersäure. Ihre Bildung durch Oxydation des Glycols, Glyoxals, der Glycolsäure und Glyoxalsäure wurde mehrfach besprochen (S. 291, 422).

2) Aus Cellulose: durch Schmelzen von Sägespähnen mit Aetzkali in eisernen Pfannen bei 200—220°. Die Schmelze wird ausgelaugt, das Calciumoxalat gefällt und mit Schwefelsäure zerlegt. (Technisches Verfahren.)

3) Synthetisch wird sie gebildet a) beim raschen Erhitzen von *ameisensaurem Natrium* auf 440° (B. **15**, 1507):

$$\begin{matrix} HCO.ONa \\ HCO.ONa \end{matrix} = \begin{matrix} CO.ONa \\ \dot{C}O.ONa \end{matrix} + H_2;$$

b) durch Oxydation von Ameisensäure mit Salpetersäure (B. **17**, 9).

4) Beim Ueberleiten von *Kohlendioxyd* über metallisches Natrium bei 350—360° (A. **146**, 140):

$$2CO_2 + Na_2 = C_2O_4Na_2.$$

5) Aus ihren *Nitrilen*, dem Cyankohlensäureester und dem Dicyan mit Salzsäure bezw. Wasser:

$$\begin{matrix} CN \\ \dot{C}O_2C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2H \\ \dot{C}O_2H \end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix} CN \\ \dot{C}N \end{matrix}$$

Geschichte. Bereits im Anfang des 17. Jahrhunderts war das *Kleesalz* bekannt und wurde als eine Art *Weinstein* betrachtet. Die Eigenthümlichkeit der in dem Kleesalz enthaltenen Säure erkannte Wiegleb 1779. Schon 1776 hatte Scheele die freie Oxalsäure bei der Oxydation von Zucker mit Salpetersäure erhalten, deren Identität mit der *Kleesäure* er 1784 bewies. 1829 entdeckte Gay Lussac die Bildung von Oxalsäure beim Schmelzen von Baumwolle, Sägespähnen, Zucker u. a. mit Aetzkali, ein Verfahren, das Dale 1856 in die Technik einführte.

Constitution. Die freie Oxalsäure krystallisirt mit zwei

Molecülen Krystallwasser. In der krystallisirten Säure liegt vielleicht die *Orthooxalsäure* $C(OH)_3.C(OH)_3$ vor (S. 220). Orthoester der Oxalsäure von der Formel $C_2(OR')_6$ sind nicht bekannt, wohl aber hat man Ester, die sich von der nicht isolirbaren *Halborthooxalsäure* $C(OH)_3.CO_2H$ ableiten, kennen gelernt.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Oxalsäure krystallisirt in monoklinen Prismen, welche an trockner Luft schon bei 20° verwittern. In grösseren Mengen genossen ist die Oxalsäure giftig. Sie löst sich in 9 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol. Bei raschem Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Oxalsäure bei 101°, die wasserfreie bei 189° (B. **21**, 1901). Die wasserfreie Oxalsäure krystallisirt aus starker SO_4H_2 und NO_3H (B. **27**, R. 80) und kann als Condensationsmittel zur Wasserabspaltung dienen (B. **17**, 1078). Bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° sublimirt sie unzersetzt. 1) Beim raschen Erhitzen schmilzt die Oxalsäure unter Zersetzung theils in CO_2, CO und Wasser, theils in Ameisensäure und Kohlendioxyd:

$$C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O; \quad C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2.$$

2) Mit Alkalien oder Natronkalk geschmolzen zerfällt die Oxalsäure in Carbonat und Wasserstoff:

$$C_2O_4K_2 + 2KOH = 2CO_3K_2 + H_2.$$

3) Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser.

4) Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird sie in Glycolsäure übergeführt.

5) Durch conc. NO_3H wird die Oxalsäure langsam zu CO_2 und H_2O oxydirt. Dagegen wird sie durch MnO_4K in saurer Lösung leicht oxydirt, eine Reaction, die in der Maassanalyse Anwendung findet.

6) Mit PCl_5 setzt sich die wasserfreie Oxalsäure in $POCl_3$, CO_2, CO und 2HCl um. Auch in einigen org. Dichloriden hat man mittelst wasserfreier Oxalsäure 2Cl durch O ersetzen können (S. 439). Dagegen liefert sie mit $SbCl_5$ die Verbindung $(COOSbCl_4)_2$ (A. **239**, 285; **253**, 112).

Oxalate. Die Salze der Oxalsäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser nahezu unlöslich. **Dikaliumoxalat** $C_2O_4K_2 + H_2O$. **Monokaliumoxalat** C_2O_4HK ist schwerer löslich als das neutrale Salz, findet sich in den Pflanzensäften der Oxalis- und Rumexarten. **Uebersaures Kaliumoxalat** $C_2O_3HK.C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Das **neutrale Ammoniumsalz** $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ bildet glänzende rhombische Prismen, die in *links-* und *rechtshemiëdrischen* Krystallen auftreten (B. **18**, 1394). Das **Calciumsalz** $C_2O_4Ca + H_2O$ ist in Essigsäure unlöslich und dient als Erkennungsmittel für Calcium und für Oxalsäure, die man beide in Form dieses Salzes auch quantitativ bestimmen kann. **Silberoxalat** $C_2O_4Ag_2$ explodirt bei raschem Erhitzen.

Oxalsäureester. Die sauren und neutralen Ester der Oxalsäure bilden sich nebeneinander beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Alkoholen, man trennt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck (Anschütz, A. **254**, 1).

Aethyloxalsäure $CO_2C_2H_5.CO_2H$, Sdep. 117° (15 mm), spec. Gew. 1,2175 (20°). **Norm. Propyloxalsäure** $CO_2C_3H_7.CO_2H$, Sdep. 118—119° (13 mm). Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren zersetzen sich die Alkyloxalsäuren in wasserfreie Oxalsäure und die neutralen Ester. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zerfallen sie hauptsächlich in Oxalester, CO_2,CO und H_2O, zum kleineren Theil in CO_2 und Ameisenester.

Oxalsäuremethylester $C_2O_4(CH_3)_2$, Schmp. 54°, Sdep. 163°. **Oxalsäureaethylester**, Sdep. 186°. Umwandlung in Kohlensäureester s. S. 380. Unter dem Einfluss von Natriumaethylat vermag sich der Oxalester mit Essigester zu *Oxalessigester* $CO_2C_2H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (S. 484) mit Aceton zu Acetonoxalester (S. 471) zu condensiren, vgl. auch *Chelidonsäure*. Mit Zink und Jodalkylen liefern die Oxalester die sog. Dialkyloxalester (S. 325).

Halbortho-oxalsäureabkömmlinge. 1) Dichlorglycolsäureester. Durch Einwirkung von PCl_5 auf die neutralen Oxalester wird eines der doppelt gebundenen Sauerstoffatome durch 2Cl Atome ersetzt:

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l}CCl_2OC_2H_5\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} + POCl_3.$$

Die so entstehenden Ester sind als *Dichlorglycolsäureester* bezeichnet worden. Durch Fractioniren unter stark vermindertem Druck kann man sie von unverändertem Oxalester trennen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfallen die Dichlorglycolsäureester in Chloralkyle und *Alkyloxalsäurechloride* (s. u.).

Dichlorglycolsäure-dimethylester $CCl_2(OCH_3).CO_2CH_3$, Sdep. 72° (12 mm), spec. Gew. 1,3591 (20°). **Dichlorglycolsäurediaethylester**, Sdep. 85° (10 mm), **Dichlorglycolsäure-di-n-propylester**, Sdep. 107° (10 mm).

2) Halborthooxalester entstehen durch Umsetzung von Dichlorglycolsäureestern mit Natriumalkoholaten in Aether:

$$CO_2C_2H_5.CCl_2OC_2H_5 + 2C_2H_5ONa = CO_2C_2H_5.C(OC_2H_5)_3 + 2NaCl.$$

Tetramethyloxalester $C(OCH_3)_3.COOCH_3$, Sdep. 76° (12 mm) spec. Gew. 1,1312. **Tetraaethyloxalester**, Sdep. 98° (12 mm) (A. **254**, 31).

Das Anhydrid der Oxalsäure ist nicht bekannt. Beim Versuch das Anhydrid darzustellen, zerfällt es sofort in CO und CO_2. Dagegen kennt man die Chloride der Alkyloxalsäuren und vielleicht das Oxalylchlorid.

Alkyloxalsäurechloride erhält man durch Einwirkung von $POCl_3$ auf alkyloxalsaure Kaliumsalze. Am zweckmässigsten stellt man sie durch Kochen der Dichlorglycolsäureester unter gewöhnlichem Druck bis zum Aufhören der Chloralkyl-Entwicklung dar (A. **254**, 26).

Methyloxalsäurechlorid $COCl.CO_2CH_3$, Sdep. 118—120°, spec. Gew. 1,3316 (20°). **Aethyloxalsäurechlorid** $COCl.CO_2C_2H_5$, Schmp. 135—136°, spec. Gew. 1,2223. **n-Propyloxalsäurechlorid**, Sdep. 153—154°. **Isobutyloxalsäurechlorid**, Sdep. 163—165°. **Amyloxalsäurechlorid**, Sdep. 183—185°. Durchdringend und angreifend riechende Flüssigkeiten.

Oxalylchlorid $C_2O_2Cl_2$ (?), Sdep. 70°, noch nicht von $POCl_3$ frei erhalten, soll sich bei der Einwirkung von $2PCl_5$ auf $(COOC_2H_5)_2$ bilden (B. **25**, R. 110).

Amide der Oxalsäure.

Von der Oxalsäure leiten sich zwei Amide ab, die der Aethyloxalsäure entsprechende *Oxaminsäure* und das dem Oxalester entsprechende *Oxamid*; daran schliesst sich das *Oximid*:

$COOC_2H_5$ $\dot{C}OOH$	$CONH_2$ $\dot{C}OOH$	$COOC_2H_5$ $\dot{C}OOC_2H_5$	$CONH_2$ $\dot{C}ONH_2$	$CO\diagdown NH$ $\dot{C}O\diagup$
Aethyloxalsäure	Oxaminsäure	Oxalester	Oxamid	Oximid.

Oxaminsäure $CONH_2.COOH$ schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Das oxaminsaure Ammonium entsteht (Balard 1842) 1) aus oxalsaurem Ammoniak durch Erhitzen, 2) aus Oxamid und 3) aus ihrem Ester, dem Oxamaethan, durch Kochen mit Ammoniak (B. **19**, 3229; **22**, 1569). Durch Salzsäure wird die Oxaminsäure aus ihrem Ammoniumsalz als schwer lösliches krystallinisches Pulver abgeschieden.

Oxaminsäureester entstehen durch Einwirkung von trockenem NH_3 Gas oder alkoholischem Ammoniak auf Oxalester: **Oxaminsäureaethylester, Oxamaethan** $CONH_2.CO_2C_2H_5$, Schmp. 114—115° (Boullay und Dumas, 1828).

Theoretisch wichtig ist das Verhalten von Oxamaethan gegen PCl_5, welches zunächst einen Abkömmling der Halborthooxalsäure (S. 426) den **Oxaminchloridsäure-aethylester,** *Oxamaethanchlorid* bildet (vgl. Dichlorglycolsäureester S. 427), der unter Abspaltung von einem Molecül HCl in **Oximidchlorid-säureaethylester** übergeht, der unter Verlust eines zweiten Molecüls HCl **Cyankohlensäureester** (S. 429) ergibt (Wallach, A. **184**, 1):

$$\underset{\text{Oxamaethan}}{\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CONH_2\end{matrix}} \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{Oxaminchlorid-säureaethylester}}{\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CCl_2NH_2\end{matrix}} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{Oximidchlorid-säureaethylester}}{\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ CCl{=}NH\end{matrix}} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{Cyankohlen-säureester.}}{\begin{matrix}COOC_2H_5\\ |\\ C{\equiv}N\end{matrix}}$$

Methyloxaminsäure $CONH(CH_3).CO_2H$, Schmp. 146°. **Aethyloxaminsäure** $CONH(C_2H_5).CO_2H$, Schmp. 120°. **Diaethyloxaminsäure** $CON(C_2H_5)_2CO_2H$, Schmp. 99—101°. **Diaethyloxaminsäureester** $CO.N(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, Sdep. 254°. *Diaethyloxamaethan* entsteht durch Einwirkung von Diaethylamin auf Oxalsäureester und giebt beim Destilliren mit Kalilauge wieder Diaethylamin. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine (vgl. S. 164).

Oxalimid $\begin{matrix}CO\diagdown\\ \dot{C}O\diagup\end{matrix}NH$ (?), aus Oxaminsäure und PCl_5 oder PCl_3O (B. **19**, 3229).

Oxamid $C_2O_2(NH_2)_2$ scheidet sich beim Schütteln der neutralen Oxalsäureester mit wässerigem Ammoniak (1817 Bauhof) als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Es entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Ammoniumoxalat (1830 Dumas, 1834 Liebig), aus Dicyan C_2N_2 bei der Einwirkung von Wasser und einer geringen Menge Aldehyd (S. 430), ferner durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Wasserstoffhyperoxyd ($2CNH + H_2O_2 = C_2O_2N_2H_4$). Beim Erhitzen sublimirt das Oxamid theilweise, indem der grösste Theil Zersetzung erleidet. Mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandelt es sich in oxalsaures Ammonium. Durch P_2O_5 geht es in Dicyan über.

Alkyloxamide entstehen durch Einwirkung primärer Amine auf Oxalester. Sym. **Dimethyloxamid** $(CONHCH_3)_2$, Schmp. 210°. Sym. **Diaethyloxamid** $(CONHC_2H_5)_2$, Schmp. 179°.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf diese alkylirten Oxamide entstehen aus den zuerst gebildeten Amidchloriden unter Abspaltung von 3HCl *Glyoxalin*abkömmlinge (Wallach, A. **184**, 33; Japp, B. **15**, 2420): aus Dimethyloxamid: *Chloroxalmethylin*, aus Diaethyloxamid: *Chloroxalaethylin*.

$$\begin{matrix} CONHCH_3 \\ | \\ CONHCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{2PCl_5} \begin{matrix} CCl_2NHCH_3 \\ | \\ CCl_2NHCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-2HCl} \begin{matrix} CClNCH_3 \\ | \\ CClNCH_3 \end{matrix} \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix} CH-N(CH_3) \\ \| \\ CCl-N \end{matrix} \!\!> CH$$

Dimethyloxamid — Dimethyloxamid-tetrachlorid — Dimethyloximiddichlorid — Chloroxalmethylin.

Nitrile der Oxalsäure.

Einer Dicarbonsäure entsprechen 2 Nitrile: eine Nitrilsäure oder ein Halbnitril und ein Dinitril. Die der Oxalsäure entsprechende Nitrilsäure, die Cyankohlen- oder Cyanameisensäure, ist nur in Form ihrer Ester existenzfähig. Das Dinitril der Oxalsäure ist das Dicyan. Die systematischen Beziehungen dieser Nitrile zu der Oxalsäure finden ihren Ausdruck in der Entstehung aus den Oxaminsäureestern beziehungsweise dem Oxamid unter Abspaltung von Wasser und dem Uebergang in Oxalsäure unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CONH_2 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CN \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}$$

Oxamaethan — Cyankohlensäureaethylester. — Oxamid — Dicyan.

Cyankohlensäureester, *Cyanameisensäureester* entstehen durch Destillation von Oxaminsäureestern mit P_2O_5 oder PCl_5 (S. 428). **Cyankohlensäuremethylester** $CN.CO_2CH_3$, Sdep. 100—101°. **Cyankohlensäureaethylester**, Sdep. 115—116°. Sie bilden scharf riechende Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, aber dadurch allmählich in CO_2, Blausäure und Alkohole zersetzt werden. Durch Zink und Salzsäure werden sie in *Glycocoll* (S. 349) übergeführt. Mit conc. Salzsäure zerfallen sie in *Oxalsäure*, Ammoniumchlorid und Alkohole. Durch Brom oder gasförmige HCl bei 100° wird der Aethylester in eine polymere krystallinische Verbindung verwandelt, die bei 165° schmilzt und durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte Salze der Paracyankohlensäure, wie $(CN.CO_2K)n$ bildet.

Cyanorthoameisensäureester, *Triaethoxylacetonitril* $CN.C(OC_2H_5)_3$, Sdep. 159—161° (A. **229**, 178).

Trinitroacetonitril $CNC(NO_2)_3$, Schmp. 41,5°, explodirt bei 220° (s. Fulminursäure S. 413).

Dicyan, *Oxalsäurenitril* [*Aethandinitril*] CN.CN findet sich in geringer Menge in den Hochofengasen. Es wurde 1815 von Gay Lussac durch Erhitzen von Quecksilbercyanid zuerst dargestellt (S. 228); leichter erfolgt die Umsetzung bei Zusatz von $HgCl_2$:

$$Hg(CN)_2 = C_2N_2 + Hg. \quad Hg(CN)_2 + HgCl_2 = C_2N_2 + Hg_2Cl_2.$$

Ebenso verhalten sich Silbercyanid und Cyangold.

Auf nassem Weg stellt man Cyan durch Erwärmen des Gemisches einer Lösung von SO_4Cu und CNK dar, wobei das zunächst gefällte $Cu(CN)_2$ in Cyan und $Cu_2(CN)_2$ zerfällt (B. **18**, R. 321):

$$2SO_4Cu + 4CNK = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2 + 2SO_4K_2.$$

Theoretisch wichtig ist die Bildung von Cyan durch Erhitzen von Ammoniumoxalat und aus Oxamid mit P_2O_5, sowie die Entstehung beim Ueberspringen von Inductionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (1859 Morren).

Eigenschaften und Umwandlungen. Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes, giftiges Gas. Beim Abkühlen auf -25^0, oder bei mittlerer Temperatur unter einem Druck von 5 Atmosphären, verdichtet es sich zu einer beweglichen Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,866, die bei -34^0 krystallinisch erstarrt und bei -21^0 siedet. Es brennt mit blauer, röthlich gesäumter Flamme. Wasser löst 4 Vol., Alkohol 23 Vol. des Gases.

Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel und zersetzen sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Cyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers, der sog. Azulmsäure $C_4H_5N_5O$. In wässeriger Kalilösung löst sich das Dicyan zu Cyankalium und isocyansaurem Kalium. Während bei diesen Reactionen eine Spaltung des Dicyanmoleculs stattfindet, bildet sich bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd in der wässerigen Lösung nur Oxamid. Bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht Oxalsäure: $C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4H_2 + 2NH_3$. Beim Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Glycocoll (S. 349).

Paracyan. Beim Erhitzen von Quecksilbercyanid oder von Cyanurjodid hinterbleibt eine amorphe dunkle Substanz, das Paracyan, ein polymeres Cyan $(C_2N_2)n$, das durch starkes Erhitzen wieder in Dicyan umgewandelt wird. Mit Kalilauge bildet es cyansaures Kalium.

Thioamide. **Rubeanwasserstoff** $CSNH_2.CSNH_2$ und **Flaveanwasserstoff** $CS.NH_2.CN$ entstehen bei der Einwirkung von H_2S auf Cyan. Aus CCl_3H, in dem der Rubeanwasserstoff schwer löslich ist, krystallisirt der Flaveanwasserstoff in gelben, durchsichtigen flachen Nadeln, die bei 87—89^0 unter Zersetzung schmelzen (A. **254**, 262). Rubeanwasserstoff bildet gelbrothe Krystalle. Durch primäre Basen werden die Amidogruppen durch Alkylamidogruppen ersetzt (A. **262**, 354). Mit Aldehyden verbindet sich der Rubeanwasserstoff unter Wasserabspaltung (B. **24**, 1027).

Oximidoäther, Oxamidin, Oxaldihydroxamsäure u. Oxamidoxim.

Oximidoäther $C_2H_5O.(NH)C_C(NH).OC_2H_5$, Schmp. 25^0, Sdep. 170^0. Sein Chlorhydrat wird durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cyan (B. **11**, 1418) erhalten (vgl. S. 229, 265).

Oxalamidin $NH_2(NH)C_C(NH)NH_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem NH_3 auf Oximidoaether-chlorhydrat (B. **16**, 1655).

Oxaldihydroxamsäure $[C:(NOH)OH]_2$, Schmp. 165^0, entsteht aus Oxalester mit Hydroxylaminlösung (B. **27**, 799, 1105).

Oxaldiamidoxim $[C(N.OH)NH_2]_2$, schmilzt bei 196^0 unter Zersetzung. Es entsteht durch Einwirkung von NH_2OH, 1) auf Cyan (B. **22**, 1931), 2) auf Cyananilin (B. **24**, 801), 3) auf Rubeanwasserstoff (B. **22**, 2306).

Formazylcarbonsäure $CO_2H.C\begin{smallmatrix}\diagup N{=}N.C_6H_5\\ \diagdown N{-}NHC_6H_5\end{smallmatrix}$, schmilzt rasch erhitzt bei 162—163° unter Zersetzung. Sie entsteht durch Verseifen ihrer Ester, dem Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid 1) auf das Hydrazon der Mesoxalsäureester, 2) auf Natriummalonsäureester, 3) auf Acetessigester. Wie die Oxalsäure in Ameisensäure und CO_2, so zerfällt die Formazylcarbonsäure in Formazylwasserstoff (S. 229) und CO_2 (B. **25**, 3175, 3201).

Die Ureïde der Oxalsäure: *Parabansäure* und *Oxalursäure* werden später im Anschluss an die *Harnsäure* (S. 489) abgehandelt.

Die Malonsäuregruppe.

Malonsäure [*Propandisäure*] $CH_2(CO_2H)_2$, Schmp. 132°. Die Malonsäure findet sich als Calciumsalz in den Zuckerrüben. 1) Entdeckt wurde die Malonsäure 1858 von Dessaignes bei der Oxydation der *Aepfelsäure* $CO_2H.CH(OH)CH_2CO_2H$ mit Kaliumdichromat (daher der Name von *malum*, Apfel). Sie entsteht auch 2) bei der Oxydation der *Hydracrylsäure* und 3) bei der Oxydation von *Propylen* und *Allylen* mit MnO_4K. 4) Synthetisch wurde die Malonsäure fast gleichzeitig 1864 von Kolbe und Hugo Müller durch Umwandlung von Chloressigsäure in Cyanessigsäure, die der Malonsäure entsprechende Nitrilsäure, und Verseifen mit Kalilauge dargestellt. 5) Durch Spaltung der *Barbitursäure* oder des *Malonylharnstoffs* (s. d.). 6) Aus Oxalessigester (S. 484) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht Malonsäureester und CO (B. **27**, 795).

Bei der Darstellung der Malonsäure geht man gewöhnlich von dem chloressigsauren Kalium aus, führt es in wässeriger Lösung mit Cyankalium in cyanessigsaures Kalium über und verseift alsdann mittelst Kalilauge oder Salzsäure (B. **13**, 1358; A. **204**, 125). Um direct den Malonsäureester zu gewinnen, verdampft man die Lösung des Cyanides, übergiesst den Rückstand mit absolutem Alkohol und leitet HCl-Gas ein (A. **218**, 131).

Eigenschaften. Die Malonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; sie krystallisirt in triklinen Tafeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie in Essigsäure und CO_2. Durch Brom wird sie in wässeriger Lösung in Tribromessigsäure und CO_2, durch Jodsäure in Di- und Trijodessigsäure (S. 271) und CO_2 zerlegt.

Salze: **Baryumsalz** $C_3H_2O_4Ba + 2H_2O$; **Calciumsalz** $C_3H_2O_4Ca + 2H_2O$ in kaltem Wasser sehr schwer löslich. **Silbersalz** $C_3H_2O_4Ag_2$, krystallinisch.

Ester. Malonaethylestersaures Kalium aus dem Ester mit alkoholischer Kalilauge, liefert bei der Electrolyse: Aethylenbernsteinsäureester (S. 423, 435).

Die neutralen Malonsäureester werden entweder aus cyanessigsaurem Kalium oder aus Malonsäure durch Behandlung mit Alkoholen und Salzsäure dargestellt. Für den *Aufbau der Polycarbonsäuren* sind diese Verbindungen von der grössten Be-

deutung geworden durch ihre Fähigkeit die Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe gegen Natrium auszutauschen.

Geschichte. Zuerst wurde auf diese Eigenschaft 1874 von van t'Hoff sen. (B. **7**, 1383) hingewiesen und auf die Möglichkeit mit ihrer Hilfe die homologen Malonsäuren zu gewinnen. Aber erst die umfassenden, von Conrad im Jahre 1879 begonnenen Versuche zeigten, dass die Malonsäureester an Werth für synthetische Reactionen den Acetessigestern (S. **367**, 371) kaum nachstehen (A. **204**, 121).

Methylester $CH_2(CO_2CH_3)_2$, Sdep. 181⁰. **Aethylester**, Sdep. 198⁰, spec. Gew. 1,068 (18⁰). Durch Natriumaethylat in alkoholischer Lösung entstehen aus ihm die Na Verbindungen $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ und $CNa_2(CO_2C_2H_5)_2$ (B. **17**, 2783; B. **24**, 2889 Anm). In wässerigen Alkalien löst sich Malonsäureester nicht auf. Mit Jod liefern die beiden Natriummalonsäureester: Aethan- und Aethylentetracarbonsäureester (s. d.). Durch Electrolyse von Natriummalonsäureester entsteht: Aethantetracarbonsäureester (B. **26**, R. 884). Mit Halogenalkylen liefern die Natriummalonsäureester die Ester der homologen Malonsäuren. Beim Erhitzen von Natriummalonsäureester auf 145⁰ entsteht unter Abspaltung von 3 Mol. $C_2H_5.OH$ ein Benzolderivat der Trinatrium-phloroglucin-tricarbonsäureester (B. **18**, 3458):

$$3CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6O_3Na_3(CO_2.C_2H_5)_3 + 3C_2H_5.OH.$$

Malonsäureanhydrid $CH_2\langle{CO \atop CO}\rangle O$ ist nicht bekannt (vgl. S. 421).

Chloride der Malonsäure: **Malonaethylestersäurechlorid** $CO_2C_2H_5.CH_2.COCl$ aus malonaethylestersaurem Kalium mit PCl_5, Sdep. 170—180⁰ (B. **25**, 1504).

Malonylchlorid $CH_2(COCl)_2$, Sdep. 58⁰ (27 mm) mit $SOCl_2$ aus Malonsäure (B. **24**, R. 322).

Malonamid $CH_2(CONH_2)_2$, Schmp. 170⁰ (B. **17**, 133).

Nitrile der Malonsäure: **Cyanessigsäure**, *Halbnitril der Malonsäure* $CN.CH_2CO_2H$ (S. 429), Schmp. 65⁰ (B. **20**, R. 477), in Wasser leicht löslich, zerfällt gegen 165⁰ in CO_2 und *Acetonitril* (S. 264). **Cyanessigsäureaethylester** $CN.CH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 207⁰, liefert wie der Malonsäureester Natriumverbindungen, mit deren Hilfe der Wasserstoff der CH_2 Gruppe durch Alkyle (B. **20**, R. 477) und Säureradicale (B. **21**, R. 353) ersetzt werden kann. Acetylcyanessigester ist identisch mit Cyanacetylessigester (S. 484). **Cyanacetamid** $CNCH_2CONH_2$, Schmp. 118⁰, aus dem Ester mit NH_3. **Cyanacethydrazid** $CNCH_2CO.NHNH_2$, Schmp. 114⁰ (B. **27**, 687). **Methenylamidoximessigsäure** $NH_2(HON):C.CH_2CO_2H$, Schmp. 144⁰ (B. **27**, R. 261).

Malonitril, *Methylencyanid* $CH_2(CN)_2$, Schmp. 30⁰, Sdep. 218⁰, aus Cyanacetamid mit P_2O_5. Es ist löslich in Wasser und liefert mit ammoniakalischer Silberlösung $CAg_2(CN)_2$ (B. **19**, R. 485), mit Hydrazin: **Diamidopyrazol** $C_3N_2H_2(NH_2)_2$ (B. **27**, 690).

Die Ureïde der Malonsäure werden später im Anschluss an die *Harnsäure* (S 490) abgehandelt.

Halogensubstituirte Malonsäuren entstehen durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Malonsäure und Malonsäureester (B. **21**, 1356). **Monochlormalonsäureester** $CHCl(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 222⁰. **Monobrommalonsäureester** siedet bei 235⁰ unt. Zers. (B. **24**, 2993, 2997; vgl. auch *Tartronsäure*). **Dichlormalonsäureester** $CCl_2(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 231—234⁰. **Dibrommalonsäure**, Schmp. 126⁰. **Dibrommalonsäureester**, Sdep. 145—155⁰ (25 mm) (B. **24**, 3001; vgl. auch *Mesoxalsäure*). Die Mono- und Dichlor- oder Brommalonsäuren verknüpfen die Malonsäure mit der *Tartronsäure* (S. 472) und der *Mesoxalsäure* (S. 482).

Die Alkylmalonsäuren.

Von den allgemeinen Bildungsweisen dienen zur Darstellung von Alkylmalonsäuren besonders 1) die Reaction 5a (S. 422): Ueberführung von α-Halogenfettsäuren in α-Cyanfettsäuren, die Halbnitrile der homologen Malonsäuren und 2) die Reaction 6 (S. 423): Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2 Gruppe in Malonsäureestern durch Alkyle. Zunächst stellt man mittelst Natriumaethylat die Mononatriummalonsäureester dar, dieselben liefern mit Jodalkylen Monoalkylmalonsäureester. Diese vermögen abermals Mononatriumalkylmalonsäureester zu liefern, die man mit Halogenalkylen in Dialkylmalonsäureester umwandeln kann, z. B.:

$CO_2C_2H_5$		$CO_2C_2H_5$		$CO_2C_2H_5$		$CO_2C_2H_5$		$CO_2C_2H_5$
$\dot{C}H_2$	$\longrightarrow$	$\dot{C}HNa$	$\longrightarrow$	$\dot{C}HCH_3$	$\longrightarrow$	$\dot{C}NaCH_3$	$\longrightarrow$	$\dot{C}(CH_3)_2$
$\dot{C}O_2C_2H_5$		$\dot{C}O_2C_2H_5$		$\dot{C}O_2C_2H_5$		$\dot{C}O_2C_2H_5$		$\dot{C}O_2C_2H_5$
Malonsäureaethylester		Natriummalonsäureaethylester		Methylmalonsäureaethylester		Natriummethylmalonsäureaethylester		Dimethylmalonsäureaethylester.

Wie beim Acetessigester (S. 367) hat man die Reaction auch durch Addition von Natriumaethylat an die Carboxaethylgruppe gedeutet: Abspaltung von Alkohol unter Bildung einer Doppelbindung, an welche sich das Halogenalkyl addirt und dann Halogennatrium abspaltet (A. **276**, 230):

$CO_2C_2H_5$		$C{\diagup OC_2H_5 \atop -OC_2H_5 \atop \diagdown ONa}$		$C{\diagup OC_2H_5 \atop \diagdown ONa}$	$+JCH_3$	$C{\diagup O.C_2H_5 \atop -ONa \atop \diagdown J}$		$CO_2C_2H_5$
	$\longrightarrow$	$\vert$	$\longrightarrow$	$\Vert$	$\longrightarrow$	$\vert$	$\longrightarrow$	$\vert$
CH_2		CH_2		CH		$CHCH_3$		$CHCH_3$
$\dot{C}O_2C_2H_5$		$\dot{C}O_2C_2H_5$		$\dot{C}O_2C_2H_5$		$\dot{C}O_2C_2H_5$		$\dot{C}O_2C_2H_5$

Einige Dialkylmalonsäuren bilden sich bei der Oxydation verwickelter zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen, z. B. die Dimethylmalonsäure durch Oxydation von unsymm. Dimethylaethylenbernsteinsäure, Mesitonsäure, Campher u. a. m. Durch die Entstehung der Dimethylmalonsäure auf diesem Weg wird in den genannten Verbindungen das Vorhandensein der Atomgruppirung ${CH_3 \atop CH_3}{>}C{<}{C\equiv \atop C\equiv}$ bewiesen.

Sämmtliche Mono- und Dialkylmalonsäuren spalten beim Erhitzen CO_2 ab und gehen in Mono- (B. **27**, 1177) *und Dialkylessigsäuren über* (S. 421).

Isobernsteinsäure, *Aethylidenbernsteinsäure, Methylmalonsäure* [*Methylpropandisäure*], schmilzt bei 130° unt. Zers., sie ist isomer mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure oder Aethylenbernsteinsäure (S. 424). Sie entsteht 1) aus α-Chlor- und α-Brompropionsäure (B. **13**, 209) mit CNK, 2) aus Natriummalonsäureester mit JCH_3. Erhitzt man Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$ mit Cyankalium und Alkalien, so entsteht nicht Aethylidenbernsteinsäure, sondern durch moleculare Umlagerung gew. Aethylenbernsteinsäure.

Sie ist in Wasser leichter löslich als die Aethylenbernsteinsäure und zerfällt über den Schmelzpunkt erhitzt in CO_2 und Propionsäure (S. 242).

Methylester, Sdep. 179°. **Aethylester**, Sdep. 196°.

α-Cyanpropionsäureester $CH_3CH(CN)CO_2C_2H_5$, Sdep. 197—198°.

Bromisobernsteinsäure $CH_3CBr(CO_2H)_2$, Schmp. 118-119° (B. **23**, R. 114). **Methylbrommalonsäureester**, Sdep. 115—118° (15 mm) (B. **26**, 2356).

Aethylmalonsäure $C_2H_5.CH(CO_2H)_2$, Schmp. 111,5°. **Aethylester**, Sdep. 200°. **Aethylbrommalonsäureester**, Sdep. 125° (10 mm) (B. **26**, 2357).

Dimethylmalonsäure $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$, Schmp. 117°. **Aethylester**, Sdep. 195°. Vgl. Bildungsweise 3 oben. Die beiden Säuren sind isomer mit der Brenzweinsäure und der n-Glutarsäure, s. S. 424.

Bei den folgenden höheren Alkylmalonsäuren sind die Siedepunkte der Aethylester, in Klammern eingeschlossen, neben die Schmelzpunkte der Säuren gestellt.

Propylmalonsäure $CH_3CH_2CH_2CH(CO_2H)_2$, Schmp. 96° (219—222°). **Isopropylmalonsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$, Schmp. 87° (213—214°). **Methylaethylmalonsäure** $CH_3(C_2H_5)C(CO_2H)_2$, Schmp. 118° (207—208°). Diese drei Säuren sind isomer mit der Adipinsäure, der Methylglutarsäure, der Aethyl- und den Dimethylbernsteinsäuren, s. S. 424.

Norm. Butylmalonsäure $CH_3(CH_2)_3,CH(CO_2H)_2$, Schmp. 101,5°. **Isobutylmalonsäure**, Schmp. 107° (225°). **Sec. Butylmalonsäure** $CH_3(C_2H_5)CH.CH(CO_2H)_2$, Schmp. 76° (233—234°). **Propylmethylmalonsäure** $CH_3(CH_3CH_2CH_2)C(CO_2H)_2$, Schmp. 106—107° (220—223°). **Isopropylmethylmalonsäure**, Schmp. 124° (221°). **Diaethylmalonsäure**, Schmp. 121°.

Pentylmalonsäure $CH_3(CH_2)_4CH(CO_2H)_2$, Schmp. 82°. **Dipropylmalonsäure** $(CH_3CH_2CH_2)_2C(CO_2H)_2$, Schmp. 158°. **Cetylmalonsäure** $CH_3(CH_2)_{15}CH(CO_2H)_2$, Schmp. 121,5—122° (A. **204**, 130; **206**, 357, B. **24**, 2781).

Die Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Die Aethylenbernsteinsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte sind, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser zerfallen. Bei den Alkylbernsteinsäuren erfolgt die Anhydridbildung um so leichter, je mehr Wasserstoffatome des Aethylenrestes der Bernsteinsäure durch Alkylradicale ersetzt sind. Eigenthümliche Isomerieerscheinungen zeigen die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die bei den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren (S. 436) genauer erörtert werden.

Gewöhnliche Bernsteinsäure, Aethylenbernsteinsäure $CO_2H.CH_2CH_2.CO_2H$, Schmp. 185°, ist isomer mit der Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure (S. 433). Sie kommt fertig gebildet im Bernstein vor; ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentinölen, wie auch in thierischen Säften. Sie bildet sich bei der Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure, beim Gähren von äpfelsaurem Calcium oder weinsaurem Ammonium (A. **14**, 214) und bei der Alkoholgährung des Zuckers (S. 124). Bei den allgemeinen Bildungsweisen S. 422 ist theilweise die Aethylenbernsteinsäure als Beispiel gewählt

worden. Sie entsteht 1) durch Oxydation von γ-Butyrolacton. 2) Durch Reduction von Fumarsäure und Maleïnsäure $C_2H_2(CO_2H)_2$. 3) Durch Reduction a) von Monoxybernsteinsäuren: Aepfelsäuren und Dioxybernsteinsäuren: Weinsäuren mit HJ oder durch Gährung dieser Verbindungen; b) von Halogenbernsteinsäuren mit Natriumamalgam.

Kernsynthetisch wurde sie 4) in geringer Menge aus Bromessigsäure und Silberstaub erhalten;

5a) durch Ueberführung von β-Jodpropionsäure (S. 271) in das Cyanid und Zersetzen des letzteren mit Alkalien oder Säuren;

5b) zuerst von M. Simpson 1861 synthetisch aus Aethylen, das er in Aethylencyanid verwandelte. Das Dinitril der Bernsteinsäure liefert beim Erhitzen mit Kalilauge oder Mineralsäuren: Bernsteinsäure:

$$\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2\\||\\CH_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2Br\\|\\CH_2Br\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2CN\\|\\CH_2CN\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2CO_2H\\|\\CH_2CO_2H\end{array}$$

Auch Aethylidenchlorid und Cyankalium liefern Aethylencyanid (S. 433).

6) Durch Electrolyse von malonaethylestersaurem Kalium (S. 431) entsteht Bernsteinsäureester.

Durch Spaltung 7) von Acetbernsteinsäureester (S. 485) und 8) von Aethantricarbonsäure (S. 498).

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln und besitzt einen schwach sauren, unangenehmen Geschmack. Sie schmilzt bei 185^0 und destillirt bei 235^0, indem sie in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerfällt. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von Uransalzen im Sonnenlicht in Propionsäure und CO_2. Durch den galvanischen Strom zerfällt ihr Kaliumsalz in Aethylen, CO_2 und Kalium (S. 85). Erhitzt man Natriumsuccinat mit Aldehyden und Essigsäureanhydrid, so bilden sich γ-Lactoncarbonsäuren sog. *Paraconsäuren* (Fittig, A. **255**, 1).

Salze, *Succinate*: $C_4H_4O_4Ca$ krystallisirt mit $3H_2O$ aus kalter, mit $1H_2O$ aus heisser Lösung. Fügt man zu einer Eisenoxydsalzlösung bernsteinsaures Ammonium, so wird alles Eisen als basisches bernsteinsaures Eisenoxyd in Form eines röthlich-braunen Niederschlages gefällt (Trennung von Eisen und Aluminium).

Bernsteinaethylestersaures Kalium liefert bei der Electrolyse: *Adipinsäureester* (S. 445).

Methylester $CO_2CH_3.CH_2.CH_2.CO_2CH_3$, Schmp. 19^0, Sdep. 80^0 (10 mm). **Aethylester**, Sdep. 216^0. Sie bilden mit Natrium die Succinylbernsteinsäureester $\begin{array}{l}CO_2CH_3.CH—CO—CH_2\\ \quad\quad|\quad\quad\quad\quad|\\ \quad\quad CH_2—CO—CHCO_2CH_3\end{array}$ (s. d.). **Bernsteinsäureaethylenester** $\begin{array}{c}CH_2—COO—CH_2\\|\quad\quad\quad\quad|\\CH_2—COO—CH_2\end{array}$, Schmp. 90^0.

Monalkylbernsteinsäuren. Brenzweinsäure, *Methylbernsteinsäure* $\begin{array}{l}CH_3CHCO_2H\\ \dot{C}H_2CO_2H\end{array}$, Schmp. 112°. Die Brenzweinsäure wurde 1) durch trockene Destillation von Weinsäure erhalten. Sie entsteht aus Brenztraubensäure (S. 363) beim Erhitzen für sich auf 170° oder mit Salzsäure auf 100°. Die übrigen Bildungsweisen entsprechen Bildungsweisen der Bernsteinsäure: 3) Reduction der Ita-, Citra- und Mesaconsäure (S. 455); 4) aus β-Brombuttersäure und aus Propylenbromid mit CNK. Durch Spaltung 5) von α- und β-Methylacetbernsteinsäureester und 6) von α- und β-Methylaethantricarbonsäure (S. 498).

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Brenzweinsäure leicht löslich. Sie zerfällt in ihr Anhydrid und Wasser bei 200—210°, in Buttersäure und Kohlensäure, wenn man ihre Uransalz enthaltende wässerige Lösung dem Sonnenlicht aussetzt (B. **24**, R. 310).

Kaliumsalz $C_5H_6O_4K_2$. **Calciumsalz** $C_5H_6O_4Ca + 2H_2O$, schwer löslich. **Methylestersäure**, Sdep. 153° (20 mm). **Aethylestersäure**, Sdep. 160° (22 mm). **Dimethylester**, Sdep. 197°. **Diaethylester**, Sdep. 218° (B. **26**, 337).

Aethylbernsteinsäure $CO_2H.CH_2\text{-}CH(C_2H_5)CO_2H$, Schmp. 98°.

Propylbernsteinsäure $CO_2H.CH_2\text{-}CH(CH_2CH_2CH_3)CO_2H$, Schmp. 91°.

Pimelinsäure, *Isopropylbernsteinsäure* $\begin{array}{l}(CH_3)_2CH.CHCO_2H\\ \qquad\qquad\dot{C}H_2CO_2H\end{array}$, Schmp. 114°, ist durch Schmelzen von Camphersäure und Tanacetogendicarbonsäure (B. **25**, 3350) mit Alkali erhalten worden. Sie kann synthetisch mittelst Acetessigester oder Malonsäureester dargestellt werden (A. **220**, 270; **267**, 123).

Symm. Dialkylbernsteinsäuren $CO_2H.CHR'\text{-}CHR'.CO_2H$. Die symm. Dimethylbernsteinsäure existirt gleich den anderen symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren, wie Dibrombernsteinsäure (S. 442), Diaethyl-, Methylaethyl-, Diisopropyl-, Diphenyl-bernsteinsäure in zwei verschiedenen Modificationen, welche dieselbe Structurformel besitzen. Bei der Dioxybernsteinsäure oder *Weinsäure* (s. d.), welche in zwei activen und zwei inactiven (einer spaltbaren und einer nicht spaltbaren) Formen auftritt, finden die thatsächlichen Verhältnisse in der van t'Hoff'schen Theorie vom *asymm.* Kohlenstoffatome eine zufriedenstellende Erklärung (S. 39). Die Paare isomerer Dialkylbernsteinsäuren, welche ebenfalls asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, zeigen einige Analogieen mit der *Para*weinsäure (Traubensäure) und der *Anti-* oder *Meso*weinsäure; man nimmt daher an, dass ihre Isomerie auf derselben Ursache beruht und bezeichnet die höher schmelzende, schwerer lösliche Modification als die *Para*form, die niedriger schmelzende, leichter lösliche Modification als *Meso-* oder *Anti*form (Bischoff, B. **20**, 2990; **21**, 2106). Solange es indessen noch nicht gelungen ist, eine der stets inactiven Dialkylbernsteinsäuren in eine active Form überzuführen (B. **22**, 1819), erscheint diese Annahme noch fraglich.

Betrachtungen von Bischoff über die Gleichgewichtslagen der mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome und Radicale in den symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die von ihm als Theorie der *dynamischen Isomerie* bezeichnet werden, vgl. B. **24**, 1074, 1085.

Nebeneinander entstehen nach Bildungsw. 2) isomere Paare der sym. Dialkylbernsteinsäuren durch Reduction dialkylirter Maleïnsäureanhydride, wie *Pyrocinchonsäureanhydrid* (S. 457) mit JH oder Natriumamalgam (B. **20**, 2737; **23**, 644), nach Bildungsweise 4) aus α-monohalogensubstituirten Fettsäuren durch feinzertheiltes Silber (B. **22**, 60), oder aus α-monohalogensubstituirten Fettsäureestern durch Einwirkung von Cyankalium (B. **21**, 3160); nach Bildungsweise 8) aus Acet-dialkylbernsteinsäureestern durch Abspaltung der Acetylgruppe; nach Bildungsweise 9) (S. 423) aus sym. Dialkylaethanpolycarbonsäureestern durch Erhitzen mit Salzsäure.

Bei allen diesen Synthesen entstehen beide Dialkylbernsteinsäuren nebeneinander, die durch Krystallisation aus Wasser getrennt werden können.

Sym. Dimethylbernsteinsäuren $CO_2H.CH(CH_3)—CH(CH_3).CO_2H$.

Die *Parasäure* ist in 96 Th. Wasser (bei 14⁰) löslich, krystallisirt in matten Nadeln und Prismen und schmilzt bei 192—194⁰, indem sie theilweise Wasser verliert. Durch längeres Erhitzen auf 180—200⁰ bildet sie ein Gemenge der Anhydride $C_6H_8O_3$ der Parasäure und Antisäure (bei 38⁰ u. 87⁰ schmelzend), von denen jedes mit Wasser die entsprechende Säure zurückbildet. Das Anhydrid der Parasäure, Schmp. 38⁰, allein entsteht aus der Parasäure durch Einwirkung von Acetylchlorid und verbindet sich mit Wasser zu reiner Parasäure (B. **20**, 2741; **21**, 3171; **22**, 389; **23**, 641).

Beim Erhitzen mit Brom auf 130⁰ bildet die Parasäure (ebenso wie die Antisäure) Pyrocinchonsäureanhydrid $C_6H_6O_3$ (S. 457). Durch Brom und Phosphor beim Erwärmen entsteht aus beiden Säuren dieselbe Bromdimethylbernsteinsäure $C_6H_9BrO_4$, welche bei 91⁰ schmilzt und durch Zink und Salzsäure in die Antisäure verwandelt wird (B. **22**, 66). Der Aethylester der Parasäure (aus dem Silbersalz) siedet bei 219⁰; der Methylester bei 199⁰.

Die *Meso-* oder *Antisäure* löst sich in 33 Th. Wasser bei 14⁰, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt (wiederholt aus Wasser krystallisirt) bei 120—123⁰. Auf 200⁰ erhitzt, bildet sie ihr Anhydrid $C_6H_8O_3$, das bei 87⁰ schmilzt und mit Wasser wieder in die Antisäure zurückgeht. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190⁰ wird die Antisäure in die Parasäure umgewandelt.

Der Methylester der Antisäure (aus dem Silbersalz mit Methyljodid) siedet bei 200⁰, der Aethylester bei 222⁰. Durch Esterificiren der Antisäure mittelst HCl entsteht ein Gemenge der Ester der Anti- und Parasäure (B. **22**, 389, 646; **23**, 639).

Sym. Methylaethylbernsteinsäuren $CO_2H.CH(CH_3)_CH(C_2H_5)CO_2H$: *Parasäure* Schmp. 168⁰. *Mesosäure* Schmp. 84⁰. **Sym. Diaethylbernsteinsäuren:** *Parasäure* Schmp. 189—192⁰. *Mesosäure* Schmp. 129⁰ (B. **20**, R. 416; **21**, 2085, 2105; **22**, 67; **23**, 650). **Sym. Dipropylbernsteinsäuren:** *Parasäure* Schmp. 197⁰. *Mesosäure* Schmp. 178⁰ (B. **22**, 48).

Asym. Dialkylbernsteinsäuren. **as-Dimethylbernsteinsäure** $CO_2H.CH_2_C(CH_3)_2CO_2H$, Schmp. 140⁰, entsteht synthetisch aus α-Dimethyl-aethantricarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2CH_C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$ (S. 498), dem Einwirkungsproduct von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester, durch Kochen mit SO_4H_2 und aus ihrem Nitril (S. 441). Ihr Imid (S. 441) wurde durch Oxydation von *Mesitylsäure* (S. 480) erhalten. **as-Diaethylbernsteinsäure** $CO_2H.CH_2_C(C_2H_5)_2CO_2H$, Schmp. 86⁰.

Trimethylbernsteinsäure $CO_2H.CH(CH_3)_C(CH_3)_2.CO_2H$, Schmp. 140°, entsteht aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester oder Natrium-α-cyanpropionsäureester durch Verseifen des zunächst entstandenen Tricarbonsäureesters (B. **24**, 1923), sowie durch Oxydation von Camphersäure (B. **26**, 2337). Besonders wichtig ist die Bildung des Trimethylbernsteinsäureanhydrids aus *Camphoronsäure* (S. 499) durch Destillation für die Erkenntniss der Constitution des Camphers geworden (B. **26**, 3047)

Tetramethylbernsteinsäure $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2CO_2H$ schmilzt bei 190—192° unter Abspaltung von Wasser, bildet sich neben Trimethylglutarsäure (S. 445) bei der Einwirkung von Silber auf Bromisobuttersäure (B. **23**, 297; **26**, 1458). Sie geht am leichtesten von den methylirten Bernsteinsäuren in das Anhydrid (s. u.) über.

Chloride der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Von den der Theorie nach denkbaren Chloriden der Aethylenbernsteinsäure ist das **Monochlorid** $ClCOCH_2.CH_2CO_2H$ nur in Form seines Aethylesters bekannt: **Bernsteinaethylestersäurechlorid** $ClCO.CH_2.CH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 144° (90 mm), entsteht aus bernsteinaethylestersaurem Natrium mit $POCl_3$ (B. **25**, 2748).

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Bernsteinsäure entsteht das **Succinylchlorid**, Schmp. 0°, Sdep. 190°, dem man früher allgemein die Formel 1) $COCl.CH_2CH_2COCl$ zuschrieb, während das Verhalten desselben mehr für die Formel 2) $\begin{matrix}CH_2.CCl_2\\ \vert\\ CH_2.CO\end{matrix}\!\!>O$ spricht (B. **22**, 3184):

$$\begin{matrix}CH_2COOH\\ \vert\\ CH_2COOH\end{matrix} \xrightarrow{PCl_5} \begin{matrix}CH_2CO\\ \vert\\ CH_2CO\end{matrix}\!\!>O \xrightarrow{PCl_5} \begin{matrix}CH_2CCl_2\\ \vert\\ CH_2CO\end{matrix}\!\!>O.$$

Nach der letzteren Auffassung wäre das Succinylchlorid ein Dichlorsubstitutionsproduct des *Butyrolactons* (S. 340), in das es durch Reduction umgewandelt wird. Im Einklang mit der Lactonformel des Succinylchlorides steht das Verhalten von Succinylchlorid gegen Zinkaethyl, wobei *γ-Diaethylbutyrolacton* (S. 341), sowie gegen Benzol und Aluminiumchlorid, wobei hauptsächlich *γ-Diphenylbutyrolacton* (B. **24**, R. 320) erhalten wurde; in letzterem Fall bilden sich 10 pct. symm. *Dibenzoylaethan* $C_6H_5CO.CH_2.CH_2CO.C_6H_5$. Vielleicht ist also das Succinylchlorid ein Gemenge von viel γ-Dichlorbutyrolacton und wenig [*Butandisäurechlorid*] $ClCO.CH_2CH_2.COCl$.

Brenzweinsäurechlorid $C_5H_6O_2Cl_2$, Sdep. 190—195° (B. **16**, 2624).
as-**Dimethylsuccinylchlorid** $C_6H_8O_2.Cl_2$, Sdep. 200—202° (A. **242**, 138, 207).

Anhydride der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Mehrfach wurde darauf hingewiesen, dass für Aethylenbernsteinsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte die leichte Anhydridbildung besonders charakteristisch ist. Die Anhydridbildung erfolgt um so leichter, je mehr Wasserstoffatome der Aethylengruppe durch Alkoholradicale ersetzt sind (S. 446).

Bildungsweisen. 1) Durch Erhitzen der Säuren für sich. 2) Durch Behandlung der Säuren mit P_2O_5, PCl_5 oder $POCl_3$ (A. **242**,

150). 3) Durch Behandeln der Säuren mit dem Chlorid oder Anhydrid einer einbasischen Fettsäure, wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (Anschütz, A. **226**, 1):

$$\begin{matrix}CH_2COOH\\ \dot{C}H_2COOH\end{matrix} + 2CH_3COCl = \begin{matrix}CH_2CO\\ \dot{C}H_2CO\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O + 2HCl.$$

4) Durch Einwirkung des Chlorides einer Dicarbonsäure auf a) die Säure oder b) auf wasserfreie Oxalsäure (A. **226**, 6):

$$\begin{matrix}CH_2CCl_2\\ \dot{C}H_2CO\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}COOH\\ \dot{C}OOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.CO\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O + 2HCl + CO + CO_2.$$

Bernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix}CH_2CO\\ \dot{C}H_2CO\end{matrix}\!\!>\!O$, Schmp. 120°, Sdep. 261°. **Methylbernsteinsäure-** oder **Brenzweinsäureanhydrid**, Schmp. 31,5—32°, Sdep. 247°. **Aethylbernsteinsäureanhydrid**, Sdep. 243°. **Isopropylbernsteinsäureanhydrid**, Sdep. 250°. **Para-** und **Meso-s-dimethylbernsteinsäureanhydrid**, Schmp. 38° bezw. 87° (B. **26**, 1460). **Meso-s-methylaethyl-** und **Meso-s-diaethylbernsteinsäureanhydrid**, Sdep. 244—245° bezw. 245—246°. **as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid**, Schmp. 29°, Sdep. 219—220°. **Trimethylbernsteinsäureanhydrid**, Schmp. 31°, Sdep. 231° (760 mm), 101° (12 mm). **Tetramethylbernsteinsäureanhydrid**, Schmp. 147°, Sdep. 230,5°.

Eigenschaften und Verhalten. Das Bernsteinsäureanhydrid hat einen eigenthümlichen, schwachen, stechenden Geruch. Es lässt sich aus trockenem Chloroform umkrystallisiren. An feuchter Luft, rascher beim Kochen mit Wasser geht es in Bernsteinsäure über. Mit Alkoholen verbindet es sich zu Bersteinalkylestersäuren, mit Ammoniak und Aminen zu Succinaminsäure und Alkylsuccinaminsäuren. PCl_5 wandelt es in Succinylchlorid um.

Bei längerem Sieden verwandelt es sich unter Abspaltung von CO_2 in das Dilacton der *Acetondiessigsäure* $CO(CH_2CH_2CO_2H)_2$ (S. 487). Aus Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat entsteht mit P_2S_3: *Thiophen* $\dot{C}H{=}CH{-}S{-}CH{=}\dot{C}H$ (s. d.). Die Reactionen nur weniger Homologen des Bernsteinsäureanhydrids sind bis jetzt genauer untersucht, sie ähneln im Verhalten dem letzteren.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Wie von der Oxalsäure, so leiten sich von der Aethylenbernsteinsäure eine Aminsäure, ein Imid, ein Diamid, eine Nitrilsäure und ein Dinitril ab:

$\begin{matrix}CH_2CO_2H\\ \dot{C}H_2CONH_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_2CO\\ \dot{C}H_2CO\end{matrix}\!\!>\!NH$	$\begin{matrix}CH_2CONH_2\\ \dot{C}H_2CONH_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_2CO_2H\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix}$	$\begin{matrix}CH_2CN\\ \dot{C}H_2CN\end{matrix}$
Succinaminsäure	Succinimid	Succinamid	β Cyanpropionsäure	Aethylencyanid.

a) **Aminsäuren.** Dieselben sind meist aus den weiter unten beschriebenen Imiden durch Aufspaltung mit Alkalien oder Barytwasser erhalten worden. Sie entstehen auch durch Addition von NH_3, primären aliphatischen Aminen (und aromatischen, wie Anilin und Phenylhydrazin) an Säureanhydride. Sie verhalten sich ähnlich wie Oxaminsäure (S. 428). Sie gehen beim Erhitzen und beim Behandeln mit wasserentziehenden

Mitteln, wie PCl_5 oder CH_3COCl in Imide über, die zu ihnen in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Anhydride zu den Dicarbonsäuren. **Succinaminsäure** $CO_2H.CH_2.CH_2.CONH_2$, aus Succinimid mit Barytwasser. **Succinaethylaminsäure** $CO_2H.CH_2CH_2CONHC_2H_5$ (A. **251**, 319). **Succinanilsäure** $CO_2H.CH_2CH_2CONHC_6H_5$ (B. **20**, 3214).

b) **Imide.** Die Imide der Aethylenbernsteinsäure entstehen 1) beim Erhitzen der Säureanhydride im Ammoniakstrom, 2) sowohl aus den Ammoniumsalzen der Säuren beim Erhitzen, als auch aus den Diamiden und Aminsäuren. Sie sind symmetrisch gebaut, wie bei dem Succinanil erörtert werden wird.

Succinimid $\overset{CH_2CO}{\underset{CH_2CO}{\vdots}}\!\!>NH$, Schmp. 126°, Sdep. 288°, krystallisirt mit H_2O und *zeigt den Charakter einer Säure,* indem der Wasserstoff der NH Gruppe sich gegen Metalle, mit alkoholischem Kali gegen Kalium, beim Behandeln der Kaliumverbindung $C_2H_4(CO)_2NK$ mit Silberlösung gegen Silber austauscht. **Silberverbindung** $C_2H_4(CO)_2NAg$ (A. **215**, 200).

Wie oben bei den Aminsäuren erwähnt, werden cyclische Imide leicht durch Alkalien und Erdalkalien aufgespalten:

$$\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!\!>NH \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} CH_2CO_2H \\ | \\ CH_2CONH_2. \end{matrix}$$

Durch Destillation über Zinkstaub geht das Succinimid in *Pyrrol* (S. 296), durch Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung in *Tetramethylenimid* oder *Pyrrolidin* (S. 308) über (B. **20**, 2215):

$$\underset{\text{Pyrrol}}{\begin{matrix} CH{-\!\!=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>NH} \xleftarrow[\text{Dest.}]{Zn} \underset{\text{Succinimid}}{\begin{matrix} CH_2CO \\ | \\ CH_2CO \end{matrix}\!\!>NH} \xrightarrow[Na]{\text{Alkoh.}} \underset{\text{Pyrrolidin.}}{\begin{matrix} CH_2CH_2 \\ | \\ CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>NH}$$

Durch Einwirkung von ClOH, BrOH auf Succinimid, Jod auf Succinimidsilber entstehen: **Succinchlorimid** $C_2H_4(CO)_2NCl$, Schmp. 148°, **Succinbromimid** $C_2H_4(CO)_2NBr$ schmilzt bei 173—175° unter Zersetzung, und **Succinjodimid** (B. **26**, 985). Mit Brom und Alkalilauge geht Succinimid in *β-Amidopropionsäure* über (S. 353). Mit Natriummethylat entsteht aus Succinbromimid durch Umlagerung: *Carbmethoxy-β-amidopropionsäureester* $CH_3O.CO.NH.CH_2CH_2CO_2CH_3$, Schmp. 33,5° (B. **26**, R. 935).

Methylsuccinimid $C_2H_4(CO)_2N.CH_3$, Schmp. 66,5°, Sdep. 234°, entsteht aus dem Oxim der *Laevulinsäure* (S. 375) mit conc. SO_4H_2 (A. **251**, 318).

Aethylsuccinimid $C_2H_4(CO)_2NC_2H_5$, Schmp. 26°, Sdep. 234°, aus Succinimidkalium und Jodaethyl, liefert über Zinkstaub destillirt Aethylpyrrol.

Phenylsuccinimid, *Succinanil* $C_2H_4(CO)_2.N.C_6H_5$, Schmp. 150°, wird mit PCl_5 in Dichlormaleïnanildichlorid $\overset{CCl-CO}{\underset{CCl-CCl_2}{\vdots}}\!\!>NC_6H_5$, das Lactam der γ-Anilidoperchlorcrotonsäure und *Tetrachlorphenylpyrrol* $\begin{matrix} CCl{=}CCl \\ CCl{=}CCl \end{matrix}\!\!>NC_6H_5$, umgewandelt. Aus letzterer Thatsache und der Reduction des Dichlormaleïndichlorids zu γ-Anilidobutyrolactam $\overset{CH_2CO}{\underset{CH_2CH_2}{\vdots}}\!\!>NC_6H_5$ folgt für das Succinanil, also auch für das Succinimid die sym. Formel.

ν-Anilidosuccinimid $C_2H_4(CO)_2N\text{-}NHC_6H_5$, Schmp. 155° (J. pr. Ch. [2] **35**, 293).

Brenzweinimid $\begin{matrix}CH_3.CH.CO\\ \vdots\\ CH_2.CO\end{matrix}\!\!>NH$, Schmp. 66°. **s-Dimethylsuccinimid** (B. **22**, 646). **as-Dimethylsuccinimid**, Schmp. 106°, entsteht auch durch Oxydation von *Mesitylsäure* (S. 480) (A. **242**, 208; B. **14**, 1075). **Pimelinsäureimid**, Schmp. 60° (A. **220**, 276).

c) **Diamide.** **Bernsteinsäureamid**, *Succinamid* $NH_2CO.CH_2CH_2CONH_2$, wie Oxamid (S. 428) dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und zerfällt bei 200° in NH_3 und Succinimid.

d) **Cyclische Diamide.** **Succinphenylhydrazid**, 1-*Phenyl*-3,6-*Orthopiperazon* $\begin{matrix}CH_2CONHC_6H_5\\ \vdots\\ CH_2CONH_2\end{matrix}$, Schmp. 199°, entsteht aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. **26**, 674, 2181).

e) **Nitrile.** Nitrilsäuren sind wenig untersucht, dagegen sind einige **Dinitrile** aus Alkylenbromiden, den Additionsproducten von Brom an Olefine, durch Behandlung mit Cyankalium dargestellt worden. Diese Dinitrile gehen unter Wasseraufnahme in die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren über, deren Synthese sie demnach vermitteln. Durch Reduction verwandeln sie sich unter Aufnahme von 8H in die Diamine von Glycolen, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CH_3\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\ ||\\ CH_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2Br\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2CN\\ |\\ CH_2CN\end{matrix} \begin{cases}\longrightarrow \begin{matrix}CH_2CO_2H\\ |\\ CH_2CO_2H\end{matrix}\\ \longrightarrow \begin{matrix}CH_2CH_2NH_2\\ |\\ CH_2CH_2NH_2\end{matrix}\end{cases}$$

Bernsteinsäurenitril, Aethylencyanid $CN.CH_2.CH_2.CN$, Schmp. 54,5°, Sdep. 158—160° (20 mm), amorph, durchscheinend, leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Aether Es wird wie oben erwähnt zu Aethylenbernsteinsäure verseift und zu Tetramethylendiamin (S. 307) reducirt.

Mit 4HJ vermag es sich zu verbinden (B. **25**, 2543). Mit Hydroxylamin geht es in **Succinimidoxim** $\begin{matrix}CH_2.C{=}NOH\\ \vdots\\ CH_2.CO\text{——}\end{matrix}\!\!>NH$, Schmp. 197° (B. **24**, 3427) und **Succinimiddioxim** $\begin{matrix}CH_2.C{=}N(OH)\\ \vdots\\ CH_2.C{=}N(OH)\end{matrix}\!\!>NH$, Schmp. 207° (B. **22**, 2964) über.

Brenzweinsäurenitril $CH_3CH(CN).CH_2(CN)$, Schmp. 12° (A. **182**, 327).

as-Dimethylbernsteinsäurenitril $CN.CH_2.C(CH_3)_2.CN$, Sdep. 218—220° (B. **22**, 1740).

Halogensubstitutionsproducte der Bernsteinsäuregruppe.

Monosubstitionsproducte entstehen 1) durch unmittelbare Einwirkung von Halogen auf die Säuren, auf ihre Ester, Chloride oder Anhydride. Hierbei ist es zweckmässig, die Säuren mit amorphem Phosphor und Brom zu behandeln (B. **21**, R. 5). 2) Durch Addition von Halogenwasserstoff an die entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäuren der *Fumar-* und *Maleïnsäuregruppe* (A. **254**, 161). 3) Durch Einwirkung von

Halogenwasserstoff auf die entsprechenden α-Monoxy-aethylen-dicarbonsäuren (A. **130**, 21).

Inact. **Monochlorbernsteinsäure** $CO_2H.CHCl.CH_2CO_2H$, Schmp. 151,5 bis 152° aus Fumarsäure mit Salzsäure. **Dimethylester**, Sdep. 106,5° (14 mm). **Diaethylester**, Sdep. 122° (15 mm). **Anhydrid**, Schmp. 40—41°, Sdep. 125—126 (12 mm) (A. **254**, 156; B. **23**, 3757).

Act. **Monochlorbernsteinsäure** $CO_2H.CHCl.CH_2CO_2H$, aus optisch activer Aepfelsäure mit PCl_5 und dann mit H_2O, schmilzt bei 174° unter Gasentwicklung (B. **26**, 214).

Inact. **Monobrombernsteinsäure** $CO_2H.CHBr.CH_2CO_2H$, Schmp. 160°, aus Fumarsäure und BrH. **Dimethylester**, Sdep. 110° (10 mm). **Anhydrid**, Schmp. 30—31°, Sdep. 137° (11 mm).

Die freien inactiven Säuren und ihre Ester spalten sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Halogenwasserstoff und *Fumarsäure* und *Fumarsäureester*; die Anhydride in Halogenwasserstoff und *Maleïnsäureanhydrid* (A. **254**, 157). Durch feuchtes Silberoxyd geht die Brombernsteinsäure in *inactive Aepfelsäure* (S. 474) über, die auf diesem Weg synthetisch dargestellt wurde.

Durch Addition von Halogenwasserstoff an Ita-, Citra- und Mesaconsäure entstehen: Chlorbrenzweinsäuren $C_5H_7ClO_4$: 1) **Itachlorbrenzweinsäure**, Schmp. 140—141°, vgl. Paraconsäure (S. 479) und Itamalsäure (S. 479). 2) **Mesa-** oder **Citrachlorbrenzweinsäure**, Schmp. 129° (A. **188**, 51). Brombrenzweinsäuren $C_5H_7BrO_4$: 1) **Itabrombrenzweinsäure**, Schmp. 137°. 2) **Citrabrombrenzweinsäure**,Schmp. 148°.

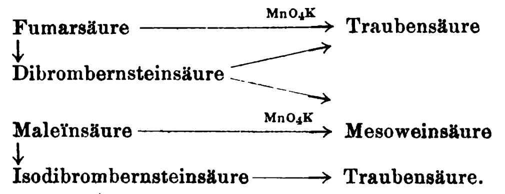
Dihalogensubstitutionsproducte entstehen 1) durch unmittelbare Einwirkung von Brom und Wasser auf die Säuren. 2) Durch Addition von Halogenwasserstoff an die monohalogensubstituirten ungesättigten Säuren der *Fumar-* und *Maleïnsäure*reihe. 3) Durch Addition von Halogenen besonders Brom an die ungesättigten Säuren der *Fumar-* und *Maleïnsäure*reihe.

Während sich durch Addition von Bromwasserstoff an Fumar- und Maleïnsäure dieselbe Monobrombernsteinsäure bildet, liefert die Fumarsäure mit Brom die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, und Maleïnsäure mit Brom die leicht lösliche Isodibrombernsteinsäure neben Fumarsäure. Die beiden Dibrombernsteinsäuren haben dieselbe Structurformel, sie sind symmetrisch gebaut und ihre Isomerie beruht wohl auf derselben Ursache wie die Isomerie der s-*Dialkylbernsteinsäuren* (S. 436). Andererseits sind sie mit der Traubensäure und der Mesoweinsäure innig genetisch verknüpft, die durch Vermittlung der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure zuerst synthetisch dargestellt wurden. Da die Fumarsäure durch Oxydation in Traubensäure übergeht, so sollte die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, das Dibromadditionsproduct der Fumarsäure, der Traubensäure und die Isodibrombernsteinsäure der Mesoweinsäure entsprechen. Allein die Umwandlungsreactionen der Dibrombernsteinsäuren enthalten mancherlei Widersprüche, s. S. 443.

Dibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, schwer löslich, zersetzt sich bei 200—235° in Bromwasserstoff und Brommaleïnsäure (S. 454), mit Essigsäureanhydrid erhitzt, entsteht Brommaleïnsäureanhydrid und Acetylbromid. **Methylester**, Schmp. 62°. **Aethylester**, Schmp. 68°.

Isodibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, Schmp. 160°, leicht löslich, zerfällt bei 180° in Wasser und Bromfumarsäure (S. 454). Ihre Ester sind flüssig. **Anhydrid** $C_2H_2Br_2(CO)_2O$, Schmp. 42°, aus Maleïnsäureanhydrid und Brom bereitet, zerfällt bei 100° in HBr und Brommaleïnsäureanhydrid.

Bei der Reduction liefern beide Dibrombernsteinsäuren: Aethylenbernsteinsäure, beim Kochen mit Jodkaliumlösung Fumarsäure, beim Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser: *Acetylendicarbonsäure* (A. **272**, 127) (S. 458). Beim Kochen mit Wasser liefert die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure: Brommaleïnsäure, die leicht lösliche: Bromfumarsäure. Beim Kochen des Silbersalzes der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure mit Wasser entsteht *Mesoweinsäure* (s. d.), der leicht löslichen Isodibrombernsteinsäure: *Traubensäure* (B. **21**. 268). Durch Kochen des Baryum- oder Calciumsalzes der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure entsteht viel *Mesoweinsäure* neben wenig *Traubensäure*. Die Widersprüche in diesen Reactionen (S. 442) erhellen aus der schematischen Darstellung der genetischen Beziehungen der 6 Säuren:



Tribrombernsteinsäure $C_2HBr_3(CO_2H)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom (und Wasser) auf Brommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure; nadelförmige Krystalle, die bei 136—137° schmelzen. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei 60° in CO_2, HBr und Dibromacrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$, die bei 85° schmilzt (S. 276).

Dibrombrenzweinsäuren. Durch Addition von Brom an Ita-, Citra- und Mesaconsäure entstehen drei Dibrombrenzweinsäuren, die bei der Reduction dieselbe Brenzweinsäure (S. 436) ergeben. Die **Ita-, Citra-** und **Mesa-dibrombrenzweinsäure** $C_5H_6Br_2O_4$ unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Itaverbindung bildet beim Kochen ihrer Lösung *Aconsäure* $C_5H_4O_4$ (S. 481); die Citra- und Metaverbindung bilden dagegen *Brommethacrylsäure* (S. 279).

Die Glutarsäuregruppe.

Die Glutarsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte sind, wie die Aethylenbernsteinsäure durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser zu zerfallen. Im Verhalten sind sie also der Aethylenbernsteinsäure sehr ähnlich.

Glutarsäure, *norm. Brenzweinsre,* [*Pentandisre.*] $CH_2\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CO_2H}{CH_2CO_2H}$, Schmp. 97°, ist isomer mit der Monomethylbernsteinsäure oder gewöhnlichen Brenzweinsäure (S. 436), sowie mit der Aethyl- und der

Dimethylmalonsäure (S. 434). Sie ist zuerst durch Reduction von α-Oxyglutarsäure (S. 479) mittelst HJ Säure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie: aus Trimethylenbromid (S. 102) mittelst des Cyanides, aus Acetessigsäureester mittelst des Acetglutarsäureesters (S. 486), aus Glutaconsäure (S. 457), aus Propantetracarbonsäure $C_3H_4(CO_2H)_4$ durch Abspaltung von $2CO_2$. Sie krystallisirt in grossen monoklinen Tafeln und destillirt fast unzersetzt gegen 303°. Löst sich in 1,2 Th. Wasser von 14°.

Das Ca Salz $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$ und Ba Salz $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$ sind in Wasser leicht löslich; das erstere leichter in kaltem als in heissem; wie buttersaures Calcium (S. 243). **Monomethylester**, Sdep. 153° (20 mm) (B. **26**, R. 276). **Aethylester**, Sdep. 237°.

Das **Anhydrid** $C_5H_6O_3$, Schmp. 56—57°, entsteht beim langsamen Erhitzen der Säure auf 230—280°, und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz oder die Säure.

Glutarimid $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{smallmatrix}>NH$, Schmp. 152° entsteht durch Destillation von glutarsaurem Ammonium und durch Oxydation von Pentamethylenimid (S. 308) oder Piperidin mit H_2O_2 (B. **25**, 2777). Es liefert beim Glühen mit Zinkstaub wenig Pyridin (B. **16**, 1683).

Nitril der Glutarsäure, *Trimethylencyanid* $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2CN\\CH_2CN\end{smallmatrix}$, Sdep. 286°, entsteht aus Trimethylenbromid und Cyankalium. Es liefert mit Alkohol und Natrium: *Pentamethylen-diamin* (S. 307) und *Piperidin* (S. 308), mit Hydroxylamin: *Glutarimiddioxim* (B. **24**, 3431).

Pentachlorglutarsäure $CO_2H.CCl_2.CHCl.CCl_2CO_2H$ (B. **25**, 2219).

Monoalkylglutarsäuren. α-**Methylglutarsäure** $CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2CO_2H\\CH(CH_3)CO_2H\end{smallmatrix}$ Schmp. 76°, entsteht aus Saccharon durch Reduction, aus Campherphoron mit MnO_4K (B. **25**, 265). Synthetisch wurde sie von Methylacetessigester und β-Jodpropionsäure ausgehend, sowie aus Laevulinsäure mit CNK erhalten. Auch entsteht sie bei der Spaltung des sog. Isobutenyltricarbonsäureesters als Nebenproduct. Sie liefert mit P_2S_3 *Methylpentiophen.* Anhydrid Schmp. 40°, Sdep. 283°.

β-**Methylglutarsäure**, *Aethyliden-diessigsäure* $CH_3.CH(CH_2CO_2H)_2$, Schmp. 86°, aus Crotonsäureester und Natriummalonsäureester (B. **24**, 2888), β-**Aethylglutarsäure**, *Propyliden-diessigsäure* $CH_3CH_2CH(CH_2CO_2H)_2$ Schmp. 67°, entstehen aus Aethyliden- und Propyliden-dimalonsäure (S. 447). Das β-**Methylglutarsäureanhydrid** schmilzt bei 46° und siedet bei 283°.

Di- und Trialkylglutarsäuren entstehen neben Tri- und Tetramethylbernsteinsäuren bei den Synthesen dieser letzteren Säuren aus α-Bromisobuttersäure mit Silber (S. 422), mit Methylmalonsäureester u. s. w. Zur Erklärung der Bildung der bei diesen Reactionen nicht erwarteten Alkylglutarsäuren nimmt man an, dass ein Theil des α-Bromisobuttersäureesters unter Abspaltung von BrH in Methacrylsäureester übergeht. Bei der Silberreaction lagert sich BrH an den Methylacrylsäureester und das Silber entzieht dem α- und dem β-Bromisobuttersäureester das Brom, wodurch die Reste sich zu Trimethylglutarsäureester vereinigen (B. **22**, 48, 60):

$$\begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CBr \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \xrightarrow{-HBr} \begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ | \\ C \\ / \quad \backslash\backslash \\ CH_3 \quad CH_2 \end{array} \xrightarrow{+HBr} \begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_2Br \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH—CH_2Br \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2Ag + \begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CBr \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \qquad CO_2C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH—CH_2—C \\ | \qquad\qquad\quad / \quad \backslash \\ CH_3 \qquad\quad CH_3 \quad CH_3 \end{array} + 2AgBr.$$

Im zweiten Fall lagert sich der Natriummethylmalonsäureester an Methacrylsäureester an, das Additionsproduct liefert bei der Verseifung die Dimethylglutarsäuren (B. **24**, 1041, 1923):

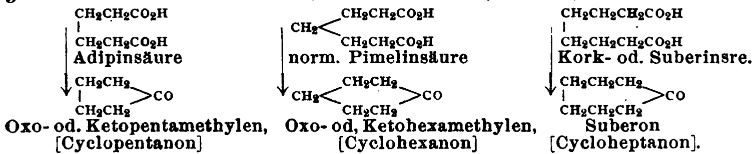
$$\begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ | \\ C{=\!=\!=}CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ | \\ NaC—CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \qquad\qquad CO_2C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CNa—CH_2—C—CO_2C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_3 \qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array}$$

αγ-Dimethylglutarsäuren $CH_2[CH(CH_3)CO_2H]_2$, Schmp. 103⁰ und 128⁰, entstehen auch aus CH_2J_2 und α-Cyanpropionsäureester-natrium. Durch Brom gehen beide Säuren in α-Bromproducte über, aus denen Oxydimethylglutarsäuren und deren Lactone erhalten wurden (B. **25**, 3221).

Trimethylglutarsäure $CO_2H.CH(CH_3)CH_2C(CH_3)CO_2H$, Schmp. 97⁰ (vgl. Tetramethylbernsteinsäure). **Trimethylglutarsäureanhydrid**, Schmp. 96⁰, Sdep. 262⁰ (B. **23**, 300).

Adipinsäuregruppe und höhere normale Paraffindicarbonsäuren.

Die Adipinsäure $CO_2H[CH_2]_4CO_2H$ und die alkylirten Adipinsäuren sind unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Sie sowohl als die normale Pimelinsäure und die Suberinsäure sind ausgezeichnet durch die Eigenschaft der Calciumsalze beim Erhitzen *cyclische Ketone* zu liefern (J. Wislicenus, A. **275**, 309):



Adipinsäure [*Hexandisäure*] $CO_2H[CH_2]_4CO_2H$, Schmp. 148⁰, Sdep. 205,5⁰ (10 mm), ist zuerst durch Oxydation der Fette (adeps, Fett) mittelst Salpetersäure erhalten worden. Ferner bildet sie sich 1) durch Reduction von *Hydromuconsäure* (S. 458), synthetisch 2) aus β-Jodpropionsäure und Silber bei 130—140⁰, 3) aus bernsteinaethylestersaurem Kalium durch Electrolyse (A. **261**, 117). Durch Einwirkung von Natrium geht der Adipinsäureester in β-Ketopentamethylenmonocarbonsäureester (B. **27**, 103) über. Bei der Destillation ihres Kalksalzes entsteht Oxopentamethylen (s. d.). **β-Methyladipinsäure**, Schmp. 84,5⁰, Sdep. 210—212⁰ (14,5 mm), durch Oxydation von Pulegon (B. **25**, 3515). Isom. **Dimethyladipinsäuren** s. B. **24**, 3997.

Norm. Pimelinsäure [*Heptandisäure*] $CO_2H[CH_2]_5CO_2H$, Schmp. 102—104⁰, entsteht aus *Suberon* durch Oxydation und aus Salicylsäure durch Natrium in amylalkoholischer Lösung (B. **27**, 331), ferner durch Erhitzen von Furonsäure $C_7H_8O_5$ mit HJ Säure und durch Oxydation von Fetten mit Salpetersäure (s. u.). Synthetisch wird sie aus Trimethylenbromid und Malonsäureester, durch Erhitzen der zunächst ge-

bildeten Pentantetracarbonsäure erhalten (B. **26**, 709). Durch Destillation ihres Kalksalzes entsteht [*Cyclohexanon*] (s. o.).

Suberinsäure, *Korksäure*, [*Octandisäure*] $CO_2H[CH_2]_6CO_2H$, Schmp. 140°, wird durch Kochen von Korkfeilspähnen (B. **26**, 3089) oder fetten Oelen mit NO_3H gewonnen (B. **26**, R. 814). Synthetisch wurde ihr Aethylester, Sdep. 280—282°, durch Electrolyse des glutaraethylestersauren Kaliums dargestellt. Durch Destillation ihres Kalksalzes liefert sie *Suberon* (S. 445) (A. **275**, 356).

Höhere zweibasische Säuren entstehen ferner (neben Oxalsäure, Bernsteinsäure und Korksäure) durch Oxydation der Fettsäuren und Oelsäuren mit Salpetersäure. Auch die höheren Acetylencarbonsäuren (S. 284) zerfallen mit rauchender Salpetersäure oxydirt meist in Dicarbonsäuren $C_nH_{2n}O_4$. Das Gemenge der gebildeten Säuren wird meist durch fractionirte Krystallisation aus Aether getrennt, wobei die weniger löslichen höheren Glieder sich zuerst ausscheiden (B. **14**, 560).

Lepargylsäure, Azelaïnsäure [*Nonandisäure*] $CO_2H[CH_2]_7CO_2H$, Schmp. 106°, wird am leichtesten durch Oxydation von Ricinusöl erhalten (B. **17**, 2214). Synthetisch wird sie aus Pentamethylenbromid und Natriumacetessigester bereitet (B. **26**, 2249).

Sebacinsäure [*Dekandisäure*] $CO_2H[CH_2]_8CO_2H$, Schmp. 133°, entsteht bei der trockenen Destillation der Oleïnsäure, bei der Oxydation von Stearinsäure, Wallrath und Ricinusölsäure mit Salpetersäure und aus Ketoximstearinsäure (S. 281).

Brassylsäure $(CH_2)_{11}(CO_2H)_2$, durch Oxydation von Behenolsäure und Erucasäure erhalten, schmilzt bei 114° (B. **26**, 639, R. 795, 811).

Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$, Schmp. 132°, kommt frei in *Roccella tinctoria* vor.

B. Olefindicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe, den Paraffindicarbonsäuren in derselben Beziehung wie die Säuren der Acrylsäurereihe, die Olefinmonocarbonsäuren zu den Fettsäuren. Während aber von sämmtlichen Säuren der Oxalsäurereihe die freien Säurehydrate bekannt sind, finden sich unter den ungesättigten Säuren einige, die wie die Kohlensäure nur in Anhydridform vorkommen. Versucht man aus den Salzen die freien Säuren abzuscheiden, so spalten ihre Hydrate im Momente der Entstehung Wasser ab und gehen in die entsprechenden Anhydride über, z. B. Dimethyl- und Diaethylmaleïnsäureanhydrid. Die Analogie derartiger Säuren mit der Kohlensäure, auf die schon früher hingewiesen wurde (S. 286) findet ihren Ausdruck in folgenden Constitutionsformeln (A. **254**, 169; **259**, 137):

$$O{=}C\begin{smallmatrix}\diagup O{-}Na\\ \diagdown O{-}Na\end{smallmatrix} \longrightarrow \left(O{=}C\begin{smallmatrix}\diagup O{-}H\\ \diagdown O{-}H\end{smallmatrix}\right) \longrightarrow O{=}C{=}O + H_2O$$

$$\begin{matrix} & \diagup O{-}Na \\ CH_3.C{-}C{-}O{-}Na \\ \| \quad \diagdown O \\ CH_3.C{-}C{=}O \end{matrix} \longrightarrow \left(\begin{matrix} & \diagup O{-}H \\ CH_3.C{-}C{-}O{-}H \\ \| \quad \diagdown O \\ CH_3.C{-}C{=}O \end{matrix}\right) \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.C{-}C{=}O \\ \| \quad \rangle O \\ CH_3.C{-}C{=}O \end{matrix} + H_2O$$

Pyrocinchonsaures oder dimethylmaleïnsaures Na — Pyrocinchonsäure (nicht existenzfähig) — Pyrocinchonsäure-anhydrid.

Danach enthielten die Dimethyl- und die Diaethylmaleïnsäure so wenig wie die Kohlensäure zwei Carboxylgruppen. Auch in den Salzen und Estern der Säure wäre ein γ-Lactonring vorhanden. Die hypothetischen Säurehydrate wären ungesättigte γ-Dioxylactone.

Isomer mit den Olefindicarbonsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt sind die Cycloparaffindicarbonsäuren, die später im Anschluss an die Cycloparaffine abgehandelt werden, z. B.:

Trimethylendicarbonsäure . . . CH_2—CH_2 > $C(CO_2H)_2$

Tetramethylendicarbonsäure . . CH_2—$CH.CO_2H$ | | CH_2—$CH.CO_2H$

Pentamethylendicarbonsäure CH_2 < CH_2—$CH.CO_2H$ | CH_2—$CH.CO_2H$.

Von dem niedrigsten Glied der Reihe sind zwei Structurisomere denkbar, die Methylenmalonsäure $CH_2:C(CO_2H)_2$ und die Aethylendicarbonsäure $CO_2HCH:CHCO_2H$.

Die Methylenmalonsäure ist nur in Form ihres Esters bekannt, dagegen kennt man zwei Säuren: die *Fumarsäure* und die *Maleïnsäure*, die man als verschiedene Modificationen der Aethylendicarbonsäure aufzufassen pflegt.

a) **Alkylenmalonsäuren.** **Methylenmalonsäureester** $CH_2{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Methylenjodid und 2 Mol. Natriumaethylat auf 1 Mol. Malonsäureaethylester, neben β-Aethoxylisobernsteinsäureester $C_2H_5.O.CH_2.CH(CO_2R')_2$ (B. **22**, 3294; **23**, R. 194; A. **273**, 43 (S. 473). Er destillirt unter vermindertem Druck als ein leicht bewegliches, stechend riechendes Oel, das sich beim Stehen schnell in eine weisse feste Masse der dimeren Modification $(C_8H_{12}O_4)_2$ verwandelt. Der flüssige Ester vereinigt sich mit Brom. Mit alkoh. Kali verseift, bildet er durch Addition von Alkohol β-Aethoxylisobernsteinsäure $C_2H_5.O.CH_2.CH(CO_2H)_2$.

Durch Condensation von Aethylaldehyd und Chloral mit Malonsäureester durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen (A. **218**, 145): **Aethylidenmalonsäureester** $CH_3CH:C(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 116° (17 mm). **Trichloraethylidenmalonsäureester** $CCl_3.CH:C(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 160° (23 mm). Durch Verseifen des ersteren mit Barytwasser entsteht aus ihm eine Oxydicarbonsäure $C_3H_5(OH)(CO_2H)_2$. Mit Malonsäureester vereinigt er sich zu Aethylidendimalonsäureester.

Allylmalonsäure $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester mittelst Jodallyl entstehend, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei **103°** (A. **216**, 52). Vgl. Carbovalerolactonsäure S. 473.

b) **Olefindicarbonsäuren, deren Carboxylgruppen mit 2 Kohlenstoffatomen verbunden sind** (vgl. S. 446).

Bildungsweisen: Aehnlich den Acrylsäuren können sie aus den gesättigten Dicarbonsäuren durch Entziehung von 2H Atomen erhalten werden, indem man 1) den Monobromderivaten BrH entzieht:

$$\underset{\text{Brombernsteinsäure}}{C_2H_3Br(CO_2H)_2} + KOH = \underset{\text{Fumarsäure}}{C_2H_2(CO_2H)_2} + KBr + H_2O,$$

2) auf die Dibromderivate Jodkalium einwirken lässt (S. 273, 443). So entsteht aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure Fumarsäure:

$$C_2H_2Br_2(CO_2H)_2 + 2KJ = C_2H_2(CO_2H)_2 + 2KBr + J_2;$$

ferner entsteht aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$ Mesaconsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$. Manchmal gewinnt man die ungesättigten Säuren 3) aus den Oxydicarbonsäuren durch Abspaltung von Wasser (s. u. Fumarsäure).

Verhalten. Die Olefindicarbonsäuren zeigen eine ähnliche Neigung zu Additionsreactionen wie die Olefinmonocarbonsäuren. Sie werden 1) durch Wasserstoff in Paraffindicarbonsäuren, 2) durch Halogenwasserstoffe bes. HBr und 3) durch Halogene in halogensubstituirte Paraffindicarbonsäuren verwandelt. 4) Durch Erhitzen mit Alkalilauge kann eine Addition von Wasser erzielt werden, wodurch Monooxyparaffindicarbonsäuren entstehen, andere lagern sich in Isomere um (B. **26**, 2082). Umlagerungen in Isomere hat man auch durch Erhitzen mit Wasser, oder mit Säuren bewirkt (vgl. Fumar- und Maleïnsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure. 5) Einige Olefindicarbonsäuren sind mit MnO_4K zu Dioxyparaffindicarbonsäuren oxydirt worden.

6) Durch Addition von Ammoniak, Anilin u. a. Basen hat man Amido- und substituirte Amidoparaffindicarbonsäuren oder deren Abkömmlinge erhalten.

7) Mit Diazoessigester vereinigen sie sich zu Pyrazolinderivaten (A. **273**, 214; B. **27**, 868), aus denen unter Abspaltung von Stickstoff Trimethylenderivate entstehen (S. 361):

```
CO2C2H5CH     CH.CO2C2H5     CO2C2H5.CH—CH.CO2C2H5          CO2C2H5CH—CHCO2C2H5
    ||     +  |  >N       =            |     |        ———→          |  /
CO2C2H5CH     | /            CO2C2H5.CH    N                CO2C2H5CH
              N                        \  //                         +N2
                                         N
Fumarsäure-   Diazoessig-                                   [1,2,3]-Trimethylen-
   ester         ester                                      tricarbonsäureester.
```

Weitaus die wichtigsten Säuren dieser Reihe sind die beiden isomeren Anfangsglieder: die Fumarsäure und die Maleïnsäure.

Fumarsäure $C_2H_4(CO_2H)_2$ findet sich in freiem Zustande in vielen Pflanzen, so im isländischen Moos, in *Fumaria officinalis*, in einigen Pilzen. Sie entsteht 1) beim Erhitzen von inactiver und activer Aepfelsäure neben Wasser und Maleïnsäureanhydrid (B. **12**, 2281; **18**, 676); 2) aus Monochlor- und Monobrombernsteinsäure beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen; 3) aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkalium. 4) Synthetisch aus Dichlor- oder Dibromessigsäure und malonsaurem Silber. 5) Aus Maleïnsäure, s. u. die Zusammenstellung der Umwandlungen von Fumar- und Maleïnsäure ineinander. Man gewinnt sie aus Bromsuccinylbromid,

dem Einwirkungsproduct von P und Br auf Bernsteinsäure, durch Kochen mit Wasser (B. **23**, 3757).

Eigenschaften: Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln. Sie sublimirt gegen 200^0 und zerfällt bei höherer Temperatur theilweise in Maleïnsäureanhydrid und Wasser.

Salze. **Silbersalz** $C_4H_2O_4Ag_2$, sehr schwer löslich und ziemlich lichtbeständig. **Baryumsalz** $C_4H_2O_4Ba + 3aq$, weisse, prismatische Krystalle, die leicht verwittern und durch Kochen mit Wasser in das in Wasser so gut wie unlösliche $C_4H_2O_4Ba$ übergehen.

Ester. Die Fumarsäureester entstehen: 1) aus fumarsaurem Silber mittelst Jodalkylen; 2) aus Fumarsäure, Alkoholen und Salzsäure; 3) aus den Estern von Monobrombernsteinsäure, Aepfelsäure und Acetyläpfelsäure bei langsamer Destillation (B. **22**, R. 813); 4) aus Maleïnsäureestern, siehe weiter unten bei den Umwandlungen von Fumar- und Maleïnsäure ineinander: **Methylester** $C_2H_2(CO_2CH_3)_2$, Schmp. 102^0, Sdep. 192^0. **Aethylester**, Sdep. 218^0 (B. **12**, 2283). Mit Brom verbinden sich die Fumarsäureester zu Dibrombernsteinsäureestern. Aber auch viele andere Substanzen vermögen sich leicht an sie zu addiren, z. B. Natriumacetessigester, Natriummalonsäureester (B. **24**, 309, 2887, R. 636), Natriumcyanessigester (B. **25**, R. 579), Diazoessigester (S. 360), Phenylazoimid u. a. m.

Fumarylchlorid COCl.CH:CH.COCl, Sdep. 160^0, entsteht aus Fumarsäure und PCl_5 (B. **18**, 1947) und geht mit Brom in Dibromsuccinylchlorid über (A. Suppl. **2**, 86).

Fumaraminsäure $CONH_2CH{=}CH.CO_2H$, schmilzt bei 217^0, entsteht beim Behandeln von Asparagin mit JCH_3 und Kalilauge (A. **259**, 137).

Fumaramid $CONH_2CH{=}CH.CONH_2$, Schmp. 266^0 (B. **25**, 643).

Fumaranilsäure $CONHC_6H_5CH{=}CHCO_2H$, Schmp. 230—231^0, aus Fumaranilsäurechlorid und Wasser. **Fumaranilsäurechlorid** $CONHC_6H_5CH{=}CH$ COCl, Schmp. 119—120^0, bildet aus Aether krystallisirt durchsichtige, stark lichtbrechende, schwefelgelbe prismatische Nadeln oder Platten. Es entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Fumarylchlorid im Ueberschuss. **Fumarsäuredianilid** $CONHC_6H_5CH{=}CHCONHC_6H_5$ (A. **239**, 144).

Maleïnsäure $C_4H_4O_4$, Schmp. 130^0, siedet bei 160^0 unter Spaltung in Maleïnsäureanhydrid und Wasser. Ihr Anhydrid entsteht, wie bei der Fumarsäure schon erwähnt wurde, 1) bei raschem Erhitzen der Aepfelsäure; 2) durch langsame Destillation von Monochlor-, Monobrombernsteinsäure- und Acetyläpfelsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck. 3) Synthetisch bildet sich Maleïnsäure in geringer Menge durch Einwirkung von Ag oder Na auf Dichloressigsäure und Dichloressigester. 4) Durch Spaltung der Trichlorphenomalsäure oder β-Trichloracetylacrylsäure (S. 376) mit Barytwasser entsteht neben $CHCl_3$ Maleïnsäure. 5) Aus Fumarsäure s. u. die Umwandlungen der Fumar- und Maleïnsäure ineinander.

Eigenschaften. Die Maleïnsäure krystallisirt in grossen Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser leicht löslich und besitzt einen eigenthümlichen widerlichen Geschmack.

S a l z e. $C_4H_2O_4Ag_2$ fällt als feiner Niederschlag, der sich allmählich in grössere Krystalle umwandelt. $C_4H_2O_4Ba + 1aq$ in heissem Wasser löslich, krystallisirt gut.

E s t e r entstehen aus dem Silbersalz durch Jodalkyle: **Methylester** $C_4H_2O_4(CH_3)_2$, Sdep. 205⁰, **Aethylester**, Sdep. 225⁰, gehen mit Jod erhitzt grösstentheils in die Fumarsäureester über.

Maleïnsäureanhydrid $\begin{matrix}CHCO\\ \|\\ CHCO\end{matrix}\!>\!O$, Schmp. 53⁰, Sdep. 202⁰, entsteht 1) beim Destilliren von Maleïnsäure oder Fumarsäure für sich; 2) mit Acetylchlorid; 3) wie oben erwähnt bei der Destillation von Monochlor- oder Monobrombernsteinsäure-, sowie Acetyläpfelsäureanhydrid (A. **254**, 155): 4) aus Fumarsäure mit PCl_5, $POCl_3$, P_2O_5 (A. **268**, 255). Man reinigt es durch Krystallisation aus $CHCl_3$ (B. **12**, 2281; **14**, 2546). Es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, riecht schwach stechend und verbindet sich mit Wasser zu Maleïnsäure, mit Brom zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid.

Maleïnsäurechlorid (B. **18**, 1947).

Maleïnaminsäure $\begin{matrix}CHCONH_2\\ \|\\ CHCOOH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CHC\!\!<^{NH_2}_{OH}\\ \|\quad >O\\ CHC\!=\!O\end{matrix}$ (?) Schmp. 152—153⁰. Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht aus Maleïnsäureanhydrid und Ammoniak. Durch wässeriges Kali geht sie in Maleïnsäure, durch alkoholisches Kali in Fumarsäure über.

Maleïnanilsäure $\begin{matrix}CHCONHC_6H_5\\ \|\\ CHCOOH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CHC\!\!<^{NHC_6H_5}_{OH}\\ \|\quad >O\\ CHC\!=\!O\end{matrix}$ (?) Schmp. 187—187,5⁰, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf eine ätherische Lösung von Maleïnsäureanhydrid. Beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck spaltet sie sich in Maleïnsäureanhydrid und Anilin, die sich in der Vorlage wieder zu Maleïnanilsäure vereinigen. Mit alkoholischer Kalilauge und Barytwasser wird sie in Fumarsäure verwandelt (A. **259**, **137**).

Maleïnanil $\begin{matrix}CHCO\\ \|\\ CHCO\end{matrix}\!>\!NC_6H_5$, Schmp. 90—91⁰, entsteht durch Erhitzen von äpfelsaurem Anilin, bildet lebhaft gelb gefärbte Nadeln und vereinigt sich leicht mit Anilin zu dem bei 210—211⁰ schmelzenden Phenylasparaginanil (A. **239**, 154).

Verhalten der Fumarsäure und der Maleïnsäure.

1. Bei der Electrolyse der Alkalisalze geben beide Säuren Acetylen (S. 90).
2. Durch Natriumamalgam oder Zink werden beide Säuren zu Bernsteinsäure reducirt.
3. Mit Natronlauge auf 100⁰ erhitzt gehen beide Säuren in inactive Aepfelsäure über (A. **269**, 76).
4. Mit Natriumalkoholaten geben Fumarsäure- und Maleïnsäurester: Alkyloxybernsteinsäuren (B. **18**, R, 536).
5. Mit Brom liefert:

Fumarsäure:	D i b r o m b e r n s t e i n s ä u r e,
Fumarsäureester:	Dibrombernsteinsäureester,
Fumarylchlorid:	Dibromsuccinylchlorid,
Maleïnsäureanhydrid:	I s o d i b r o m b e r n s t e i n s ä u r e a n h y d r i d.

6. Mit Kaliumpermanganat liefert (B. **14**, 713):
Fumarsäure: Traubensäure,
Maleïnsäure: Mesoweinsäure.

Umwandlung der Fumar- und Maleïnsäure ineinander.

1. Fumarsäure geht beim Erhitzen, beim Behandeln mit PCl_5, $POCl_3$ und P_2O_5 (A. **268**, 255; **273**, 31) in Maleïnsäureanhydrid über.
2. Maleïnsäure geht in Fumarsäure über:
   a) beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr (B. **27**, 1365) auf 200^0;
   b) bei der Einwirkung von kalter HCl, HBr, HJ Säure und anderen Säuren: SO_2 und H_2S (B. **24**, R. 823).
   c) Durch Erhitzen der Maleïnsäureester mit Jod entstehen Fumarsäureester.
   d) Aus Maleïnaminsäure und Maleïnanilsäure wird durch alkoholisches Kali Fumarsäure erhalten.

Die Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure.

Die zur Zeit bevorzugte Ansicht über die Ursache der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure wurde in der Einleitung, in dem Abschnitt über die geometrische Isomerie, Stereoisomerie bei Aethylenderivaten (S. 40) dargelegt. Darnach sieht man in der Maleïnsäure, die leicht ein Anhydrid bildet, die Atomgruppen in plansymmetrischer Configuration, in der die Carboxylradicale so nahe als möglich stehen, wodurch die Anhydridbildung erleichtert wird. Der Fumarsäure, die kein ihr entsprechendes Anhydrid zu bilden vermag, schreibt man die centrisch- oder axialsymmetrische Structur zu.

Diese Raumformeln erklären den genetischen Zusammenhang, in welchem, wie Kekulé und Anschütz zeigten, die Fumarsäure mit der Traubensäure und die Maleïnsäure mit der inactiven Weinsäure stehen in durchaus befriedigender Weise. Nach der van t'Hoff-Le Bel'schen Auffassung der vier Säuren wird die Oxydation der Fumarsäure mit MnO_4K zu Traubensäure und der Maleïnsäure zu Mesoweinsäure durch folgende Formeln veranschaulicht, denen eine räumliche Bedeutung unterzulegen ist (vgl. S. 39):

$$2\,\begin{matrix} H\text{-}C\text{-}CO_2H \\ \| \\ CO_2H\text{-}C\text{-}H \end{matrix} + 2O + 2H_2O = \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ HO\text{-}{}^*C\text{-}H \\ | \\ H\text{-}{}^*C\text{-}OH \\ | \\ CO_2H \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ H\text{-}{}^*C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}{}^*C\text{-}H \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$$

Fumarsäure — **Rechtsweinsäure + Linksweinsäure = Traubensäure.**

$$\begin{matrix} H\text{-}C\text{-}CO_2H \\ \| \\ H\text{-}C\text{-}CO_2H \end{matrix} + O + H_2O = \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ H\text{-}{}^*C\text{-}OH \\ | \\ H\text{-}{}^*C\text{-}OH \\ | \\ CO_2H \end{matrix}$$

Maleïnsäure — **Mesoweinsäure.**

Die Oxydation der beiden Säuren stellt man sich auf Grund der stereochemischen Formeln so vor, dass die Lösung der doppelten Bindung in der Fumarsäure durch Addition der OH Gruppen zu gleichviel Molecülen Rechts- und Linksweinsäure führt, die Lösung der doppelten Bindung in der Maleïnsäure dagegen nur Mesoweinsäure ergeben kann.

Im Anschluss an diese Betrachtungsweise hat J. Wislicenus die Umwandlung der Maleïnsäure z. B. durch Salzsäure in Fumarsäure in folgender Art zu erklären versucht. Während in der Fumarsäure und der Maleïnsäure sich die doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatome nicht unabhängig von einander, also nicht in entgegengesetzter Richtung drehen können, wird durch Aufhebung der doppelten Bindung, herbeigeführt durch die Addition zweier einwerthigen Atome, die freie Drehbarkeit hergestellt. J. Wislicenus erklärt demgemäss die Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure mittelst Salzsäure folgendermaassen: „Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher die Maleïnsäure im Vergleich zur Fumarsäure Additionsproducte bildet (B. **12**, 2282), wird sie zunächst die Elemente der Mineralsäuren (z. B. HCl) aufnehmen und in eine substituirte Bernsteinsäure übergehen, welche unter dem richtenden Einfluss der grösseren Affinitäten durch Drehung des einen Systems gegen das andere die bevorzugte Lagerung annimmt (in der die gleichartigen Gruppen möglichst entfernt voneinander stehen) und nun unter dem Einfluss der theils durch das anwesende Wasser, theils durch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure bedingten Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Fumarsäure werden muss."

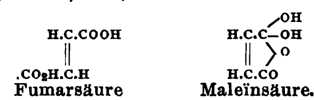
$$\begin{array}{c} H{-}C{-}CO_2H \\ \| \\ H{-}C{-}CO_2H \end{array} \xrightarrow{+HCl} \begin{array}{c} H\ Cl\ CO_2H \\ \diagdown | \diagup \\ C \\ | \\ C \\ \diagup | \diagdown \\ H\ H\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} Cl\ CO_2H\ H \\ \diagdown | \diagup \\ C \\ | \\ C \\ \diagup | \diagdown \\ H\ H\ CO_2H \end{array} \xrightarrow{-HCl} \begin{array}{c} CO_2H{-}C{-}H \\ \| \\ H{-}C{-}CO_2H \end{array}$$

Maleïnsäure — Monochlorbernsteinsäure vor der Drehung — nach der Drehung in die bevorzugte Lagerung — Fumarsäure

Allein das Zwischenproduct, die Monochlorbernsteinsäure, ist in freiem Zustand bekannt, also in der bevorzugten Lagerung. Die freie Monochlorbernsteinsäure ist beständig gegen Salzsäure bei 10^0 und das Monochlorbernsteinsäureanhydrid geht mit Wasser in Monochlorbernsteinsäure über, anstatt Fumarsäure zu bilden, obgleich dabei die Monochlorbernsteinsäure ebenso wie es J. Wislicenus bei der Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure voraussetzt aus der nicht bevorzugten Lagerung in die bevorzugte Lagerung durch Drehung übergehen würde (Anschütz, A. **254**, 168). Diese Thatsache ist durchaus nicht die einzige, mir der die obige Erklärung des Mechanismus der Umwandlungsreactionen von Maleïnsäure und Fumarsäure ineinander mit den Thatsachen im Widerspruch steht (vgl. B. **20**, 3306, B. **24**, R. 822; **24**, 3620; **25**, R. 418; **26**, R. 177, A. **259**, 1).

In der Einleitung zu den Olefindicarbonsäuren wurde bereits darauf hingewiesen, dass einige Olefindicarbonsäuren nur in Anhydridform zu existiren vermögen, indem ihr Hydrat im Moment der Abscheidung aus den Salzen in Anhydrid und Wasser zerfällt. Diese Säuren sind mit der Maleïnsäure innig verwandt, es sind die dialkylsubstituirten Maleïnsäuren (S. 456), während die monoalkylsubstituirten Maleïnsäuren (S. 456)

zwar noch in Hydratform aufzutreten vermögen, aber schon weit leichter in Anhydridform übergehen, als die Maleïnsäure selbst. Wenn man im Hinblick auf die Analogie mit Kohlensäure die Salze der Dialkylmaleïnsäuren von einem hypothetischen Säurehydrat sich abgeleitet denkt, in dem die beiden OH Gruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, so liegt die Uebertragung dieser Betrachtung auf die den Dialkylmaleïnsäuren so ähnlichen Monalkylmaleïnsäuren und auf die Maleïnsäure selbst, auf der Hand. Durch die Annahme, die Fumarsäure sei die symmetrische Aethylendicarbonsäure und die Maleïnsäure das dieser Dicarbonsäure entsprechende γ-Dioxylacton, wird eine stereochemische Formulirung der beiden Säuren keineswegs unmöglich gemacht. Vielleicht bedingen sich sogar die stereochemische verschiedene Anordnung und die verschiedene structurchemische Lagerung der in beiden Säuren enthaltenen Atome wechselseitig (A. **254**, 168):



Allein auch dieser Auffassung gelingt bis jetzt eine befriedigende Erklärung aller Umwandlungsreactionen der Säuren ineinander nicht. Ueber die Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure vgl. A. **239**, 161.

Verknüpft sind die Betrachtungen über die Ursache der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure mit der Frage nach dem Wesen der doppelten Bindung (S. 43).

Schliesslich sei noch auf den Unterschied der Verbrennungswärmen beider Säuren hingewiesen, der ausdrückt, dass die in Form von Atombewegung in den Säuren vorhandene Energie beträchtlich verschieden ist. „Diese Thatsache gibt die Möglichkeit, den Grund der Isomerie nicht ausschliesslich in der verschiedenen Verkettung der Atome, oder in der verschiedenen räumlichen Anordnung derselben zu suchen, sondern auch die verschiedene Grösse der Bewegung der Atome (oder Atomcomplexe) in Betracht zu ziehen.“ „Es ist aber auch möglich sich einen Fall vorzustellen, wo die Isomerie nur durch die Verschiedenheit des Energieinhaltes bedingt sein würde bei völliger Gleichheit der Verkettung und sogar der räumlichen Anordnung der Atome.“ Neben Structur und Raum-Isomerie würde das zur Hypothese einer Energie- oder dynamischen Isomerie führen (Tanatar, A. **273**, 54; B. **11**, 1027), die diesen Namen mehr verdienen würde, als die Betrachtungsergebnisse, auf welche bei den sym. Dialkylbernsteinsäuren hingewiesen wurde (S. 436).

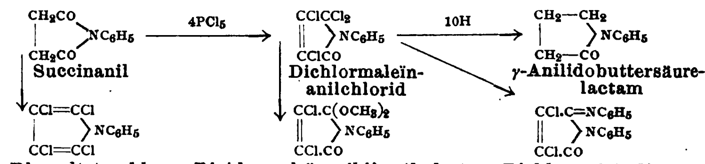
Die Auffassung der Fumarsäure als einer polymeren Modification der Maleïnsäure ist ebenfalls noch nicht ausgeschlossen. Die identische Dampfdichte des Fumar- und Maleïnsäureesters beweist in dieser Hinsicht nichts, da auch die Dampfdichte der Traubensäure- und Weinsäureester identisch ist, trotzdem das Molecül der festen Traubensäure aus je einem Molecüle Rechts- und Linksweinsäure zusammengesetzt ist. Ebenso liegt es mit den Ergebnissen der Gefrierpunktserniedrigung.

Halogensubstituirte Fumar- und Maleïnsäuren.

Monochlorfumarsäure $C_4H_3ClO_4$, Schmp. 178°, aus Acetylendicarbonsäure und rauchender Salzsäure. **Monochlormaleïnsäure**, Schmp. 106°. **An-**

hydrid, Sdep. 95⁰ (25 mm) (B. **26**, 508). **Monobromfumarsäure** $C_4H_3BrO_4$, Schmp. 179⁰, aus Acetylendicarbonsäure mit HBr und aus Isodibrombernsteinsäure durch kochendes Wasser. **Monobrommaleïnsäure**, Schmp. 128⁰, entsteht aus Dibrombernsteinsäure, dem Additionsproduct von Brom an Fumarsäure durch Kochen mit Wasser. Ihr **Anhydrid**, Sdep. 215⁰, wird durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Mit BrH liefert sie neben Dibrombernsteinsäure: Bromfumarsäure. Auch durch Erhitzen für sich oder Kochen mit Acetylchlorid liefern beide Säuren Brommaleïnsäureanhydrid. **Monojodfumarsäure**, Schmp. 182—184⁰ (B. **15**, 2697).

Dichlormaleïnsäure $C_4Cl_2H_2O_4$, ist das Product der Spaltung von *Hexachlor-p-diketo-R-hexen* $CO<\begin{matrix}CCl=CCl\\CCl_2-CCl_2\end{matrix}>CO$ und der *Perchloracetylacrylsäure* $CCl_3CO.CCl{=}CCl.CO_2H$ (S. 376) mit Natronlauge (A. **267**, 20; B. **25**, 2230). Sie geht durch Erhitzen in ihr **Anhydrid** $C_2Cl_2(CO_2)O$, Schmp. 120⁰ über. Aus Bernsteinsäurechlorid und PCl_5 entstehen 2 Dichlormaleïnchloride (B. **18**, R. 184). Ihr **Imid** $C_2Cl_2(CO)_2NH$, Schmp. 179⁰ entsteht aus Succinimid durch Erhitzen im Chlorstrom. Mit PCl_5 (1 Mol.) liefert es das **Dichlormaleïnimidchlorid** $\begin{matrix}CCl-CCl_2\\\|\\CCl-CO\end{matrix}>NH$, Schmp. 147—148⁰, welches mit Anilin in das **Dichlormaleinimidanil** $\begin{matrix}CCl.C{=}NC_6H_5\\\|\\CCl.CO\end{matrix}>NH$ Schmp. 151—152⁰, übergeht. Durch PCl_5 (2 Mol.) wird das Dichlormaleïnimid in **Pentachlorpyrrol** C_4Cl_5N, Sdep. 90,5⁰ (10 mm) umgewandelt. **Dichlormaleïnanil**, Schmp. 203⁰, entsteht aus Dichlormaleïnanilchlorid beim Kochen mit Eisessig oder Wasser. **Dichlormaleïnanilchlorid**, Schmp. 123—124⁰, Sdep. 179⁰ (11 mm), entsteht neben **Tetrachlor-ν-phenylpyrrol** $\begin{matrix}CCl{=}CCl\\|\\CCl{=}CCl\end{matrix}>NC_6H_5$, Schmp. 93⁰, durch Behandlung von Succinanil mit PCl_5. Das Dichlormaleïnanilchlorid geht durch Reduction in *δ-Anilidobuttersäurelactam* über (vgl. Succinimid S. 440). Mit Alkoholen liefert es Dialkylester: **Dichlormaleïnanildimethylester**, Schmp. 110⁰; mit Anilin: **Dichlormaleïndianil**, Schmp. 186—187⁰ (B. **263**, 156):



Dibrommaleïnsäure $C_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht beim Bromiren von Bernsteinsäure und durch Oxydation der sog. Mucobromsäure mittelst Bromwasser, Silberoxyd oder Salpetersäure. Sie ist sehr leicht löslich, schmilzt bei 120—125⁰ und geht leicht in ihr Anhydrid $C_2Br_2(CO)_2O$ über, das bei 115⁰ schmilzt und in Nadeln sublimirt (B. **13**, 736).

Dibromfumarsäure, Schmp. 219—220⁰, und **Dijodfumarsäure**, zersetzt sich bei 192⁰, sind die Additionsproducte von Brom und Jod an Acetylendicarbonsäure (B. **12**, 2213; **24**, 4118).

Säuren $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$. Es sind 8 Dicarbonsäuren dieser Formel bekannt. Vier ungesättigte, mit der S. 447 bereits beschriebenen Aethylidenmalonsäure isomere Dicarbonsäuren: 1) Mesaconsäure, 2) Citraconsäure, 3) Itaconsäure, 4) Glutaconsäure und drei Trimethylendicarbonsäuren (s. d.).

Mesaconsäure und Citraconsäure stehen in ähnlichem Verhältniss zu einander wie Fumarsäure und Maleïnsäure. Die Einführung der Methylgruppe erhöht die Neigung der Citraconsäure zur Spaltung in Anhydrid und Wasser beträchtlich, die schon beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck auf 100° stattfindet (vgl. Chloralhydrat). Auch die Mesaconsäure geht mit Acetylchlorid (B. **14**, 1636) leichter in Citraconsäureanhydrid über wie die Fumarsäure in Maleïnsäureanhydrid. Ebenso verbindet sich Maleïnsäureanhydrid weit leichter und daher rascher mit Wasser als Citraconsäureanhydrid.

1) **Mesaconsäure**, *Methylfumarsäure*, *Oxytetrinsre* $C_3H_4(CO_2H)_2$ Schmp. 202°, ist schwer löslich in Wasser, entsteht beim Erhitzen von Citra- und Itaconsäure mit wenig Wasser auf 200°, aus Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure, conc. Halogenwasserstoffsäuren, oder mit conc. Natronlauge (B. **269**, 82) (vgl. α- und β-Methyläpfelsäure S. 478).

2) **Citraconsäure**, *Methylmaleïnsäure*, Schmp. 80°, leicht löslich in Wasser, entsteht aus ihrem Anhydrid durch Addition von Wasser. **Citraconsäureanhydrid** $\begin{matrix} CH_3CCO \\ HCCO \end{matrix} \!\!>\! O$, Schmp. 7°, Sdep. 213—214°, tritt unter den Destillationsproducten der *Citronensäure* (S. 510) auf, wahrscheinlich durch Umlagerung von zunächst gebildetem Itaconsäureanhydrid. Es entsteht aus der Citraconsäure und der Mesaconsäure beim Erhitzen und bei der Behandlung mit Acetylchlorid. Durch Kochen unter Rückflusskühlung verwandelt es sich theilweise in *Xeronsäure*- oder Diaethylmaleïnsäureanhydrid (S. 456).

Durch Wasserstoff gehen Citra- und Mesaconsäure in *Brenzweinsäure* (S. 436) über. Ihre Halogenwasserstoff- und Halogenadditionsproducte sind als Halogensubstitutionsproducte der Brenzweinsäure früher abgehandelt (S. 442, 443). Durch Electrolyse entsteht aus beiden Säuren *Allylen* $CH_3.C{\equiv}CH$ (S. 92).

Citraconanilsäure, Schmp. 153° (A. **254**, 132). **Citraconanil**, Schmp. 98° (B. **23**, 2979; **24**, 314).

3) **Itaconsäure**, *Methylenbernsteinsäure* $\begin{matrix} CH_2{=}C{-}CO_2H, \\ CH_2{-}CO_2H, \end{matrix}$ Schmp. 161°, entsteht aus ihrem Anhydrid durch Vereinigung mit Wasser, oder durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit 3—4 Th. Wasser auf 150°. Sie geht mit Wasserstoff in Brenzweinsäure über, spaltet sich bei der Electrolyse in *Isoallylen* $CH_2{=}C{=}CH_2$ (S. 93), und liefert beim Kochen mit Anilin: *Pseudoitaconanilsäure*, das Lactam der γ-Anilidobrenzweinsäure (S. 479) (A. **254**, 129). Ueber Addition von HBr und Br_2 s. S. 442, 443.

Die Itaconsäureester polymerisiren sich leicht zu glasartigen Modificationen von starkem Lichtbrechungsvermögen (B. **14**, 2787, A. **248**, 203).

Itaconsäureanhydrid $\begin{matrix}CH_2{=}C{-}CO\\ CH_2{-}CO\end{matrix}>O$, Schmp. 68°, Sdep. 139–140° (30 mm) ist wahrscheinlich das erste Zersetzungsproduct der bei dem Erhitzen der Citronensäure entstehenden Aconitsäure. Von dem Namen der Aconitsäure ist der Name Itaconsäure durch Silbenvertauschung abgeleitet. Das Itaconsäureanhydrid wurde aus dem Hydrat (B. **13**, 1539) und aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid (B. **13**, 1844) erhalten, sowie unter den Destillationsproducten der Citronensäure nachgewiesen (B. **13**, 1542). Es krystallisirt aus Chloroform, geht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid über und verbindet sich mit Wasser weit leichter als letzteres.

Itaconanilsäure, Schmp. 151,5° (A. **254**, 140).

Homologe der Mesa-, Citra- und Itaconsäure.

Ehe die Glutaconsäure abgehandelt wird, sollen die Homologen der Mesa-. Citra- und Itaconsäure angeführt werden. Homologe Citraconsäuren entstehen, wenn man alkylirte Paraconsäuren — die Condensationsproducte von Aldehyden mit Bernsteinsäure oder Brenzweinsäure — für sich destillirt (A. **255**, 1). Aus Monalkylmaleïnsäuren hat man der Mesaconsäure entsprechende homologe Mesaconsäuren bereitet. *Dagegen existiren die Dialkylmaleïnsäuren nur in Anhydridform in freiem Zustand* (s. u.) *und lassen sich nicht in entsprechende Dialkylfumarsäuren umwandeln.* Sehr merkwürdig ist die Umwandlung einiger Itaconsäuren in isomere *Aticonsäuren*, mit Alkalilauge, die zueinander in ähnlichem Verhältnisse zu stehen scheinen, wie Fumarsäure zu Maleïnsäure. Als Alkylfumarsäuren wurden die Producte der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Dibromderivate der Monalkylacetessigester: die Oxytetrinsäure als Mesaconsäure, Oxypentinsäure als Aethylfumarsäure u. s. w. erkannt (S. 373). Ferner wurden Monalkylfumarsäuren aus Monalkylaethantricarbonsäuren (S. 498) nach Einführung von Halogen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und CO_2 gewonnen (B. **24**, 2008).

Monalkylfumar- und -maleïnsäuren.

	Schmp.		Schmp.		Sdep.
Aethylfumarsäure	194°;	Aethylmaleïnsäure	100°;	Anhydrid	229°.
n-Propylfumarsäure	174°;	n-Propylmaleïnsäure	94°;	„	224°.
Isopropylfumarsäure	186°.				

Dialkylmaleïnsäureanhydride: $\begin{matrix}R'C.CO\\ \|\\ R'C.CO\end{matrix}>O$.

1. **Dimethylmaleïnsäureanhydrid**, *Pyrocinchonsäureanhydrid*, Schmp. 96°, Sdep. 223°.

2. **Methylaethylmaleïnsäureanhydrid**, flüssig, Sdep. 236—237°.

3. **Diaethylmaleïnsäureanhydrid**, *Xeronsreanhydrid*, flüss., Sdep. 242°.

Die Verbindungen 1 und 2 wurden erhalten durch Erhitzen des Condensationsproductes von Bernsteinsäure bezw. Brenzweinsäure und Brenztraubensäure mit Essigsäureanhydrid auf 130—140° bis zum Aufhören der CO_2 Entwicklung (A. **267**, 204). Das Xeronsäureanhydrid entsteht beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid am Rückflusskühler. Die drei Anhydride sind mit Wasserdampf flüchtig und verbinden sich nicht mit Wasser. Ihre Hydrate sind nicht existenzfähig. Dagegen bilden sie Salze und Ester (Constitution s. S. 446, 453).

Dimethylmaleïnsäureanhydrid oder *Pyrocinchonsäureanhydrid* entsteht neben Terebinsäure bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure, ferner aus Cinchonsäure beim Erhitzen:

$$\begin{array}{l} CH_2.CH(CO_2H).CHCO_2H \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO-O\text{———}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.C\text{===}C.CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CO-O-CO \end{array} + CO_2$$

Cinchonsäure (S. 511) Pyrocinchonsäureanhydrid.

Es ist auch aus α-Dichlor- und α-Dibrompropionsäure durch Erhitzen mit reducirtem Ag erhalten worden (B. **18**, 826, 835). Seine Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Alkalicarbonate. Fe_2Cl_6 färbt seine Lösungen dunkelroth. Durch Reduction geht es in 2 Dimethylbernsteinsäuren über (S. 437). Sie verbindet sich mit Chlor zu Dimethyldichlorbernsteinsäureanhydrid (B. **26**, R. 190).

Monalkyl- und Dialkylitaconsäuren entstehen aus den entsprechenden Paraconsäureestern (S. 479) durch Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat (A. **256**, 50) z. B. liefert Terebinsäure oder γ-Dimethylparaconsäureester, mit Na oder Natriumaethylat: Teraconsäure oder γ-Dimethyl-itaconsäure:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CO_2C_2H_5 \\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-CH-CH_2 \\ \qquad | \qquad\quad | \\ \qquad O\text{———}CO \end{array} + Na = \begin{array}{l} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=C-CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\quad CH_2.CO_2Na \end{array} + H$$

Terebinsäureester teraconaethylestersaures Na.

Ferner aus den Monalkylcitraconsäuren durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° (B. **25**, R. 161; A. **256**, 99).

Methylitaconsäure, *Aethylidenbernsteinsäure* $\begin{array}{l}CH_3.CH{=}C-CO_2H\\ \qquad\quad CH_2.CO_2H\end{array}$, Schmp. 165—166°. **Aethylitaconsäure**, Schmp. 164—165°. n-**Propylitaconsäure**, Schmp. 159°. **Isobutylitaconsäure**, Schmp. 160—165°.

Teraconsäure, *Dimethylitaconsäure* $\begin{array}{l}(CH_3)_2C{=}C.CO_2H\\ \qquad\qquad |\\ \qquad\quad CH_2CO_2H\end{array}$ entsteht aus Terebinsäure (S. 479) und durch Condensation von Bernsteinsäureester und Aceton mit Natriumaethylat (B. **26**, 2312). Sie schmilzt bei 162° und geht dabei in das ihr entsprechende Anhydrid über vom Sdep. 275°. Mit Schwefelsäure oder HBr Säure geht sie in Terebinsäure über (A. **226**, 363).

Dimethyl-aticonsäure, Schmp. circa 140°, ist isomer mit Teraconsäure, zu der sie in demselben Verhältniss zu stehen scheint wie Citraconsäure zu Mesaconsäure. Sie entsteht beim Kochen von Teraconsäure mit Natronlauge (Fittig, B. **26**, 2082).

Von anderen Olefindicarbonsäuren mögen noch die folgenden erwähnt werden:

Glutaconsäure $CO_2H.CH{:}CH.CH_2CO_2H$, Schmp. 132°, ist isomer mit Ita-, Citra-, Mesaconsäure und Aethylidenmalonsäure und entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester (S. 513) durch Verseifen mit Salzsäure (A. **222**, 249). Sie wird auch aus Cumalinsäureester (S. 481) mit Barythydrat erhalten (A. **264**, 301). Ihr Zinksalz scheidet sich aus kochender Lösung aus.

Aethylester, Sdep. 237—238°, aus dem Ag-Salz. **Anhydrid**, Schmp. 82 bis 83°, aus Glutaconsäure und β-Oxyglutarsäure durch Erhitzen (Kekulé) und aus Glutaconsäure durch Acetylchlorid (Schmp. 87°, B. **27**, 882). **Imid**, Schmp. 183—184°, entsteht 1) aus Glutaconaminsäure, 2) aus Glutaconamid und 3) aus β-Oxyglutarsäureamid durch Erhitzen mit SO_4H_2 auf 130—140°. Es liefert mit Na und JCH_3 das Glutaconmethylimid,

mit salpetriger Säure eine NO Verbindung, über Zinkstaub destillirt Pyridin und mit PCl_5 behandelt **Pentachlorpyridin** C_5Cl_5N (s. Const. des Pyridins).

β-**Chlorglutaconsäure**, Schmp. 129°, mit PCl_5 aus Acetondicarbonsäure (S. 486), vgl. *Glutinsäure* (S. 459). **Tetrachlorglutaconsäure**, Schmp. 109 bis 110° (B. **25**, 2697). Homologe Glutaconsäuren s. B. **23**, 3179; B. **27**, R. 193).

Hydromuconsäuren.

$\alpha\beta$-Säure: $\overset{\delta}{C}O_2H.\overset{\gamma}{C}H_2\overset{\beta}{C}H_2\overset{\alpha}{C}H{=}CH.CO_2H$, Schmp. 169°, stabile Form.

$\beta\gamma$-Säure: $CO_2H.CH_2CH{=}CH\ CH_2CO_2H$, Schmp. 195°, labile Form.

Die labile Säure entsteht durch Reduction von Dichlormuconsäure oder von Muconsäure (s. w. u.), und von Diacetylendicarbonsäure (S. 459). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Chamäleon zu Malonsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge geht sie in die stabile Säure über, welche durch Chamäleon zu Bernsteinsäure oxydirt wird. Durch Natriumamalgam wird die labile Säure, nach Umwandlung in die stabile, zu Adipinsäure (S. 445) reducirt.

Allylbernsteinsäure $\begin{matrix}CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CO_2H\\ |\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 94°, aus Allylaethenyltricarbonsäure durch Abspaltung von CO_2 (B. **16**, 333). Allylmethyl- und Allylaethylbernsteinsäuren s. B. **25**, 488.

C. **Diolefindicarbonsäuren. Diallylmalonsäure** $(CH_2{=}CHCH_2)_2C(CO_2H)_2$, Schmp. 133°, liefert mit HBr Säure ein Dilacton (S. 507). Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Diallylessigsäure (S. 285).

Muconsäure $CO_2H.CH{=}CH{-}CH{=}CH.CO_2H$, Schmp. 260°, entsteht aus dem Dibromid der $\beta\gamma$-Hydromuconsäure mit alkoholischem Kali und schmilzt über 260°. **Dichlormuconsäure** $C_6H_4Cl_2O_4$ entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Schleimsäure (B. **24**, R. 629) und giebt mit Natriumamalgam $\beta\gamma$-Hydromuconsäure (B. **23**, R. 232).

D. **Acetylen- und Polyacetylendicarbonsäuren.**

Acetylendicarbonsäure $CO_2H.C{\equiv}C.CO_2H + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von wässeriger und alkoholischer Kalilauge auf Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure (A. **272**, 127). Sie verwittert an der Luft, und die wasserfreie Säure krystallisirt aus Aether in Tafeln, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen.

Sie verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Halogenfumarsäuren; mit Brom und Jod liefert die Säure Dihalogenfumarsäuren (S. 454) mit Brom ihr Ester Dibrommaleïn- und Dibromfumarsäureester (B. **25**, R. 855), mit H_2O: Oxalessigester (B. **22**, 2929). Mit Phenylhydrazin und und Hydrazin verbindet sich der Acetylendicarbonsäureester zu denselben Pyrazolonabkömmlingen wie der Oxalessigester (B. **26**, 1719). Mit Diazobenzolimid vereinigt sich Acetylendicarbonsäureester zu Phenyltriazobenzoldicarbonsäureester (B. **26**, R. 585). Oxalessigester und Acetylendicarbonsäureester condensiren sich mit alkohol. Kali zu Aconitsäureester (B. **24**, 127).

Das **primäre Kaliumsalz** C_4HO_4K ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erwärmen in CO_2 und propiolsaures Kalium (S. 283) zerlegt, das **Silbersalz** zersetzt sich leicht in CO_2 und Acetylensilber (A. **272**, 139). **Diaethylester**, Sdep. 145—148° (15 mm), aus Dibrombernsteinsäureester mit Natriumaethylat (B. **26**, R. 706).

Glutinsäure $CO_2H.C\equiv C.CH_2CO_2H$ schmilzt bei 145—146° unter CO_2-Entwicklung und entsteht aus Chlorglutaconsäure (S. 458) mit alkoh. Kali.

Diacetylendicarbonsäure $CO_2H.C\equiv C—C\equiv C.CO_2H + H_2O$ färbt sich am Licht sogleich dunkelroth und explodirt gegen 177°. Sie entsteht aus der Kupferverbindung der Propargylsäure (S. 283) mittelst Ferridcyankalium (B. **18**, 678, 2269). Durch Natriumamalgam wird sie zu Hydromuconsäure (S. 458) reducirt, daneben entstehen Adipinsäure und Propionsäure. Aethylester, Sdep. 184° (200 mm) liefert mit Zink und Salzsäure: Propargylsäureester (S. 283).

Tetracetylendicarbonsäure $CO_2H.C\equiv C.C\equiv C—C\equiv C.C\equiv C.CO_2H$. Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure mit Wasser entweicht CO_2 und es entsteht das Natriumsalz der **Diacetylenmonocarbonsäure** $CH\equiv C.C\equiv CO_2Na$, die nicht in freiem Zustande erhalten werden konnte. Behandelt man die Kupferverbindung dieser Säure mit Ferridcyankalium (ähnlich wie bei der Diacetylendicarbonsäure, s. o.), so entsteht die Tetraacetylendicarbonsäure, welche aus Aether in schönen Nadeln krystallisirt, am Licht sehr rasch schwarz wird und beim Erhitzen sehr heftig explodirt. Ueber einen Versuch zur Erklärung der Explosivität dieser Verbindungen s. B. **18**, 2277.

V. Dreiwerthige Alkohole: Glycerine und ihre Oxydationsproducte.

An die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte schliessen sich die dreiwerthigen Alkohole oder Glycerine und diejenigen Verbindungen an, die man als Oxydationsproducte dreiwerthiger Alkohole auffassen kann.

Die Glycerine leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab durch Ersatz von drei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch drei Hydroxylgruppen. Mit der Zahl der Hydroxylgruppen wächst rasch im Vergleich zu den Glycolen (S. 285) die Zahl der theoretisch möglichen Klassen von Glycerinen, wie die dreisäurigen Alkohole nach ihrem wichtigsten Vertreter genannt werden, und damit die Anzahl der möglichen Klassen von Oxydationsproducten, die bei den dreiwerthigen Alkoholen bereits die Zahl 19 erreicht. Allein dieses Gebiet der organischen Chemie ist noch ungleichmässiger entwickelt, wie das Gebiet der zweiwerthigen Verbindungen und in noch geringerem Maasse als die Glycole dienen die Glycerine als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der hierher gehörigen Körperklassen, von denen die folgenden hervorgehoben werden mögen: Dioxymonocarbonsäuren, Monoxydicarbonsäuren, Diketonmonocarbonsäuren, Monoketondicarbonsäuren, Tricarbonsäuren.

Oxydialdehyde, Oxydiketone, Trialdehyde, Aldehyddiketone und Triketone sind nur schwach oder noch gar nicht vertreten, ebenso Oxyaldehydketone, Oxyaldehydsäuren, Oxyketonsäuren, Aldehydcarbonsäuren und Aldehydketoncarbonsäuren.

1. Dreiwerthige Alkohole.

In den dreiwerthigen Alkoholen, deren wichtigster das Glycerin ist, können drei Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzt werden, unter Bildung von Aethern und Estern:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\O.C_2H_3O\end{cases} \qquad C_3H_5\begin{cases}OH\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases} \qquad C_3H_5\begin{cases}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases}$$

Acetin — Diacetin — Triacetin.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren nennt man Halogenhydrine, z. B.:

$C_3H_5(OH)_2Cl$ Monochlorhydrin. — $C_3H_5(OH)Cl_2$ Dichlorhydrin, — $C_3H_5Cl_3$ Trichlorhydrin.

Allgemeine Bildungsweisen. Man erhält die dreiwerthigen Alkohole 1) aus den Bromiden der ungesättigten Alkohole durch Kochen mit Wasser oder 2) aus den ungesättigten Alkoholen durch Oxydation von MnO_4K.

Glycerin, *Oelsüss* [*Propantriol*] $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$. Das Glycerin bildet sich 1) in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung von Zucker und ist daher im Wein enthalten (S. 124). Die Fette und fetten Oele sind Glycerinester der Fettsäuren, aus denen 2) beim Verseifen Glycerin in Freiheit gesetzt wird. 3) Aus synthetischem Allyltrichlorid wurde Glycerin durch Erhitzen mit Wasser erhalten. 4) Aus Allylalkohol entsteht durch Oxydation mit MnO_4K Glycerin.

Geschichte: Das Oelsüss wurde 1779 von Scheele entdeckt bei der Verseifung von Olivenöl mit Bleiglätte, also bei der Darstellung von Bleipflaster. Chevreul, der in den Fetten und fetten Oelen esterartige Verbindungen des Oelsüss erkannte, führte den Namen Glycerin ein und wies 1813 auf Beziehungen zwischen dem Glycerin und dem Alkohol hin. Pelouze stellte 1836 die Zusammensetzung des Glycerins fest. Berthelot und Lucca (1853) und später Würtz (1855) klärten seine Constitution auf und lehrten es als einfachsten dreisäurigen Alkohol auffassen, dessen Synthese Friedel und Silva 1872 von der Essigsäure (S. 239) ausgehend gelang:

$$\begin{matrix}CO_2H\\|\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow{(1)} \begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow{(2)} \begin{matrix}CH_3\\|\\CHOH\\|\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow{(3)} \begin{matrix}CH_3\\|\\CH\\\|\\CH_2\end{matrix} \xrightarrow{(4)} \begin{matrix}CH_3\\|\\CHCl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{(5)} \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CHCl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{(6)} \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix}$$

(1) Aus Calciumacetat entsteht Aceton, (2) Aus Aceton entsteht durch Reduction Isopropylalkohol. (3) Entzieht man dem Isopropylalkohol mit $ZnCl_2$ Wasser, so entsteht Propylen. (4) Propylen addirt Chlor und liefert Propylenchlorid. (5) Propylenchlorid und Chlorjod liefern Prope-

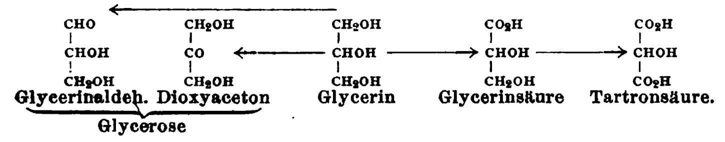
nyltrichlorid oder Allyltrichlorid, das Trichlorhydrin des Glycerins. (6) Trichlorhydrin mit viel Wasser auf 160° erhitzt, geht in Glycerin über (B. **6**, 969). Man kann auch das Propylenbromid durch Vermittlung von Fe mit Brom in Tribromhydrin umwandeln, aus diesem mit Silberacetat das Triacetin bereiten, das mit Basen verseift Glycerin ergiebt (B. **24**, 4246).

Darstellung. Man gewinnt das Glycerin im Grossen durch Verseifung von Fetten und fetten Oelen, die man zum Zweck der Seifenfabrikation, sowie der Fabrikation von Stearinkerzen in grossem Maassstab ausführt. Nimmt man die Verseifung mit überhitztem Wasserdampf vor, so erhält man freies Glycerin gelöst in Wasser, neben freier, in Wasser unlöslicher Fettsäure. Das Glycerin wird durch Destillation unter stark vermindertem Druck in reinem Zustand gewonnen.

Eigenschaften. Das wasserfreie Glycerin bildet einen dicken farblosen Syrup, vom spec. Gew. 1,265 bei 15°. Unter 0° erstarrt es allmählich zu durchsichtigen Krystallen, die bei + 17° schmelzen. Es siedet unter gewöhnlichem Luftdruch fast unzersetzt bei 290° (corr.); unter 12 mm bei 196°. Auch mit überhitztem Wasserdampf ist es flüchtig. Es besitzt einen rein süssen Geschmack, daher der Name. Es ist sehr hygroscopisch und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Es löst die Alkalien, alkalischen Erden und viele Metalloxyde, indem es mit ihnen den Alkoholaten (S. 127) ähnliche Metallverbindungen bildet.

Umwandlungen. 1) Beim Destilliren mit wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, wird das Glycerin in Wasser und Acroleïn (S. 204) zerlegt. Eine gleiche Zersetzung erleidet es theilweise beim raschen Destilliren für sich. 2) Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Ameisensäure. 3) Durch Platinschwarz oder verdünnte Salpetersäure wird es zu Glycerinsäure und Tartronsäure oxydirt; zugleich entstehen bei energischer Oxydation Oxalsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure (S. 359).

4) Die bei gemässigter Oxydation mit Salpetersäure oder Brom entstehende sog. Glycerose besteht hauptsächlich aus Glycerinaldehyd $CH_2(OH).CH(OH).CHO$ und Dioxyaceton $CO(CH_2.OH)_2$, das mit CNH Trioxybuttersäure bildet (B. **22**, 106; **23**, 387):



5) Durch Einwirkung von Jodphosphor oder Jodwasserstoffsäure auf Glycerin werden Allyljodid, Isopropyljodid und Propylen

gebildet (S. 114). 6) Bei Gegenwart von Hefe erleidet es bei 20 bis 30° eine Gährung, bei welcher Propionsäure gebildet wird; durch Schizomycetengährung entstehen norm. Butylalkohol (S. 128) und Trimethylenglycol (S. 291).

7) Destillirt man Glycerin mit Ammoniumphosphat, so entsteht *β*-Pikolin $CH\begin{matrix}\diagup C(CH_3)-CH\diagdown \\ \diagdown CH\text{——}CH\diagup\end{matrix}N$ (B. **26**, R. 585), daneben bildet sich Dimethyldiazin $N\begin{matrix}\diagup C(CH_3)-CH\diagdown \\ \diagdown CH-C(CH_3)\diagup\end{matrix}N$ (B. **24**, 4105).

Verwendung. Glycerin als solches wird in der Medicin angewendet. Es dient ferner zum Füllen der Gasuhren. Die Buchdruckerwalzen- und die Hectographenmasse bestehen aus einem Gemenge von Leim und Glycerin.

Die grösste Menge von Glycerin dient zur Herstellung von Nitroglycerin (S. 463).

A. Glycerinester anorganischer Säuren. a. Haloïdester des Glycerins.

Die Haloïdester des Glycerins bezeichnet man als Haloïdhydrine (S. 460). Es sind je zwei isomere Mono- und Dihaloïdhydrine denkbar, die als *α*-Haloïdhydrine und *β*-Haloïdhydrine unterschieden werden:

CH_2Cl	CH_2OH	CH_2Cl	CH_2OH
$CHOH$	$CHCl$	$CHOH$	$CHCl$
CH_2OH	CH_2OH	CH_2Cl	CH_2Cl
α-Chlorhydrin	*β*-Chlorhydrin	*α*-Dichlorhydrin	*β*-Dichlorhydrin.

Die Monohaloïdhydrine können auch aufgefasst werden als Halogensubstitutionsproducte von Propylen- und von Trimethylenglycol (S. 291) die Dihalogenhydrine als Dihalogensubstitutionsproducte von Propyl- und Isopropylalkohol (S. 127, 128).

***α*-Monohalogenhydrine** entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Glycerin und durch Einwirkung von Wasser auf Epihalogenhydrine. **α-Chlorhydrin** $CH_2OH.CHOH.CH_2Cl$, Sdep. 139° (18 mm). **α-Bromhydrin**, Sdep. 180° (10mm).

β-Chlorhydrin $CH_2OH.CHCl.CH_2OH$, Sdep. 146° (18 mm), aus Allylalkohol und Cl.OH.

***α*-Dihalogenhydrine** entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (A. **208**, 349) auf Glycerin und auf Epihalogenhydrine (S. 465) (B. **10**, 557). Die Jodverbindung wird aus der Chlorverbindung durch KJ erhalten (S. 466).

α-Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl$, Sdep. 174°, spec. Gew. 1,367 (19°), bildet eine ätherisch riechende Flüssigkeit, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Beim Erhitzen mit HJ Säure wird es in Isopropyljodid verwandelt; durch Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol; durch Natrium nicht Trimethylenalkohol, sondern Allylalkohol (B. **21**, 1289). Durch Chromsäuremischung wird es zu *β*-Dichloraceton (S. 213) und Chloressigsäure oxydirt. Kalilauge wandelt es in Epichlorhydrin (S. 465) um. **α-Dibromhydrin**, Sdep. 219°, spec. Gew. 2,11 (18°). **α-Dijodhydrin**, dickes Oel vom spec. Gew. 2,4, das bei —15° krystallinisch erstarrt.

Die β-**Dihalogenhydrine** entstehen durch Addition von Halogen an Allylalkohol. β-**Dichlorhydrin**, Sdep. 182—183°, spec. Gew. 1,3799 (0°). Durch Natrium wird es in Allylalkohol übergeführt; durch HJ Säure entsteht Isopropyljodid. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure oxydirt. Kali- oder Natronlauge wandeln es wie das α-Dichlorhydrin in Epichlorhydrin um. β-**Dibromhydrin**, Sdep. 212—214°.

Trihalogenhydrine entstehen aus Allylhalogeniden durch Addition von Halogen, aus Dihalogenhydrinen durch Halogenphosphorverbindungen, und durch Einwirkung von Chlorjod auf Propylenchlorid, Brom und Eisen auf Propylenbromid und Trimethylenbromid (B. **24**, 4246).

Trichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$, Sdep. 158°. **Tribromhydrin**, Schmp. 16—17°, Sdep. 219—221°, liefert mit Silberacetat den Triacetylester des Glycerins, aus dem durch Verseifen Glycerin gewonnen werden kann (S. 461).

b. Glycerinester sauerstoffhaltiger Mineralsäuren.

Von den Mineralsäureestern des Glycerins ist der 1847 von Sobrero entdeckte neutrale Salpetersäureester: das sog. Nitroglycerin bei weitem der wichtigste.

Nitroglycerin, *Glycerinnitrat* $CH_2(ONO_2).CH(ONO_2)CH_2(ONO_2)$, wird durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Glycerin erhalten. Man fügt Glycerin tropfenweise zu dem gut gekühlten Gemenge gleicher Volume conc. Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange es sich noch löst, giesst die Lösung in Wasser, trennt das als schweres Oel ausgeschiedene Nitroglycerin ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es mittelst Chlorcalcium.

Das Nitroglycerin bildet ein farbloses Oel, vom spec. Gew. 1,6, das bei —20° krystallinisch erstarrt. Es schmeckt süsslich und wirkt innerlich eingenommen giftig. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol; in Holzgeist und Aether löst es sich leicht. Beim raschen Erhitzen und durch Stoss explodirt es sehr heftig (Nobel's Sprengöl); mit Kieselguhr gemengt bildet es den Dynamit, mit Nitrocellulose rauchloses Pulver.

Durch Einwirkung der Alkalien wird Nitroglycerin in Glycerin und Salpetersäure zerlegt; durch Schwefelammonium wird ebenfalls Glycerin zurückgebildet. Beide Reactionen zeigen, dass das Nitroglycerin kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäure-ester ist, also besser *Glycerinnitrat* genannt würde.

Der **Salpetrigsäureester** $C_3H_5(ONO)_3$ des Glycerins, isomer mit Trinitropropan, entsteht durch Einwirkung von N_2O_3 auf Glycerin (B. **16**, 1697). Die **Glycerinschwefelsäure** $CH_2OH.CHOH.CH_2.OSO_3H$ wird aus Glycerin und Schwefelsäure erhalten. **Glycerinphosphorsäure** $C_3H_5(OH)_2OPO_3H_2$ findet sich in Verbindung mit Fettsäuren und Cholin als Lecithin (S. 464) im Eidotter, im Gehirn, in der Galle und im Nervengewebe. Sie bildet sich beim Mengen von Glycerin mit Metaphosphorsäure. Die freie Säure bildet einen zähen Syrup und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin und Phosphorsäure. Mit 2 Aeq. der Metalle bildet sie leicht lösliche Salze. Das Kalksalz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; beim Kochen der Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus.

Die Mercaptane des Glycerins entstehen durch Erhitzen der Chlorhydrine mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung.

B. Fettsäureester des Glycerins, Glyceride.

a. **Ameisensäureester.** **Monoformin** $C_3H_5(OH)_2O.CHO$ ist unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Man nimmt an, dass dieser Ester beim Erhitzen von Oxalsäure und Glycerin entsteht und beim Erhitzen für sich in Allylalkohol (S. 134), H_2O und CO_2 zerfällt. Jedenfalls bildet sich hierbei auch das Diformin. Ferner entsteht Monoformin bei der Einwirkung von α-Monochlorhydrin auf Natriumformiat. **Diformin** $C_3H_5(OH).(OCHO)_2$, Sdep. 163—166° (20—30 mm).

b. **Essigsäureester** entstehen durch Erhitzen von Glycerin mit Essigsäure, bei 100°: **Monacetin**; bei 200°: **Diacetin** $C_3H_5(OCOCH_3)_2(OH)$, Sdep. 259—260° (B. **24**, 3466); bei 250°: **Triacetin** $C_3H_5(OCOCH_3)_3$, Sdep. 258°, findet sich in geringer Menge im Samen des Spindelbaumes, *Evonymus europaeus*, und ist aus Tribromhydrin (S. 463) erhalten worden.

c. **Tributyrin** $C_3H_5(OC_4H_7O)_3$ kommt in der Kuhbutter vor (S. 242).

d. **Glyceride höherer Fettsäuren** finden sich, wie früher bereits dargelegt wurde (S. 245), in den pflanzlichen und thierischen fetten Oelen, Fetten und Talgarten. Sie können durch Erhitzen von Glycerin mit den höheren Fettsäuren künstlich dargestellt werden. Sie sind in Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich in Aether. Durch Kochen mit Alkalien oder Bleioxyd werden die Fette verseift. Die wichtigsten dieser Glyceride sind:

Trimyristin od. **Myristin**, *Myristinsäureglycerinester* $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$ Schmp. 55°, findet sich im Wallrath, in der Muscatbutter und namentlich in den Oelnüssen von *Myristica surinamensis*, aus denen es am leichtesten gewonnen wird (B. **18**, 2011), vgl. Myristinsäure S. 246.

Tripalmitin $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$, Schmp. 63°, findet sich in den meisten Fetten, namentlich im Palmöl; aus dem Olivenöl kann es durch starkes Abkühlen ausgeschieden werden.

Tristearin oder **Stearin** $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$ findet sich namentlich in den festen Fetten (den Talgen) und kann durch Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure auf 280—300° erhalten werden. Es krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 71,5°; sein Schmelzpunkt wird durch häufiges Umschmelzen erniedrigt.

Triolein oder **Olein** $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, findet sich in den flüssigen Oelen, wie im Olivenöl. Es bildet ein bei —6° erstarrendes Oel, das sich an der Luft durch Oxydation verändert. Durch salpetrige Säure wird es in das isomere feste Elaïdin verwandelt, das bei 36° schmilzt (S. 282).

Lecithine sind im Thierorganismus sehr verbreitet und finden sich namentlich im Gehirn, in den Nerven, den Blutkörperchen und im Eigelb (λέκιθος Eidotter), aus welchem das Stearin-palmitinsäurelecithin am leichtesten gewonnen wird. Es bildet eine in Alkohol und Aether leicht lösliche, wachsähnliche krystallinische Masse. Mit Wasser quillt es auf und gibt eine opalisirende Lösung, aus der es durch verschiedene Salze wieder gefällt wird. Mit Basen und Säuren bildet es Salze, mit $PtCl_4$ ein schwerlösliches Doppelsalz $(C_{42}H_{84}NPO_8.HCl)_2PtCl_4$. Durch Kochen mit Säuren oder Barytwasser zerfällt das Lecithin in Cholin, Glycerinphosphorsäure (S. 463), Stearinsäure und Palmitinsäure. Es ist daher als eine esterartige Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure aufzufassen, welche mit Stearinsäure und Palmitinsäure zu einem Glyceride verbunden ist:

$$C_3H_5\begin{cases}O.COC_{17}H_{35}\\ O.COC_{15}H_{31}\\ O.PO(OH).O.CH_2.CH_2\end{cases}\overset{V}{N}(CH_3)_3.OH = \text{Lecithin.}$$

Ausser dem Stearinpalmitinsäurelecithin kommt auch die Distearin- und Dioleïnverbindung vor. Lecithine sind ferner in Pflanzenfasern gefunden worden (B. **24**, 71). Mit den Lecithinen scheint das **Protagon** nahe verwandt zu sein, eine aus Gehirn darstellbare Substanz.

Aether des Glycerins: 1. Alkyläther.

Gemischte Aether des Glycerins mit Alkoholen entstehen beim Erhitzen von Mono- und Dichlorhydrin mit Natriumalkoholaten:

$$CH_2OH.CHOH.CH_2Cl + NaOC_2H_5 = CH_2OH.CHOH.CH_2OC_2H_5 + NaCl.$$

Monaethylin $CH_2OH.CHOH.CH_2OC_2H_5$, Sdep. 230⁰, ist in Wasser löslich. **Diaethylin** $CHOH.CH(OC_2H_5).CH_2OC_2H_5$, Sdep. 191⁰, ist in Wasser wenig löslich und riecht pfeffermünzartig. **Triaethylin** $C_3H_5(OC_2H_5)_3$, Sdep. 185⁰, ist in Wasser unlöslich.

Allylin $CH_2OH.CHOH.CH_2OC_3H_5$, Sdep. 225—240⁰, findet sich im Rückstand von der Bereitung des Allylalkohols durch Erhitzen von Glycerin und Oxalsäure (B. **14**, 1946, 2270). **Diallylin** $HO.C_3H_5(OC_3H_5)_2$, Sdep. 225—227⁰, entsteht durch Einwirkung von Natriumallylat auf Epichlorhydrin (B. **25**, R. 506).

2. **Cyclische Aether.**

Glycerinäther $\begin{matrix}CH_2-O-CH_2\\ CH-O-CH\\ CH_2-O-CH_2\end{matrix}$, Sdep. 169—172⁰, findet sich neben Allylin (s. o.).

Glycidverbindungen: Glycid, *Epihydrinalkohol* $O\begin{cases}CH.CH_2OH\\ CH_2\end{cases}$, Sdep. 162⁰, spec. Gew. 1,165 (0⁰) ist isomer mit Acetylcarbinol. Dieser Körper zeigt sowohl die Eigenschaften des Aethylenoxyds als des Aethylalkohols. Er entsteht aus seinem Acetat durch Aetznatron oder Barythydrat. Glycid und sein Acetat reduciren ammoniak. Silberlösung bei gew. Temperatur.

Wie vom Glycol (S. 291), so leiten sich vom Glycerin P o l y g l y c e r i n e ab. Aus Glycerin entsteht **Diglycerin** $(HO)_2.C_3H_5.O.C_3H_5(OH)_2$ beim Behandeln mit Chlorhydrin oder wässeriger Salzsäure bei 130⁰. Das polymere des Glycids, das **Diglycid** $\begin{matrix}CH_2-O-CH.CH_2OH\\ HO.CH_2.CH-O-CH_2\end{matrix}$ (?) entsteht bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Epichlorhydrin in absolutem Alkohol und Verseifen des Diglycidacetates mit Natronlauge.

Epichlorhydrin $O\begin{cases}CH.CH_2Cl\\ CH_2\end{cases}$, Sdep. 117⁰, spec. Gew. 1,203 (0⁰), ist isomer mit Monochloraceton und bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Glycidverbindungen. Wie das Aethylenoxyd (S. 294) aus Glycolchlorhydrin, so wird das Epichlorhydrin aus den beiden Dichlorhydrinen mit Aetzkali oder Aetznatron erhalten:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH.OH\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix}CH_2\\ |\quad\; \rangle O\\ CH\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix} \xleftarrow{-HCl} \begin{matrix}CH_2OH\\ |\\ CHCl\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix}$$

α-Dichlorhydrin Epichlorhydrin β-Dichlorhydrin.

Es ist eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, riecht nach Chloroform und besitzt einen brennend süsslichen Geschmack. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit conc. Salzsäure verbindet

es sich zu α-Dichlorhydrin. Durch PCl_5 wird es in Trichlorhydrin verwandelt. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser auf 180° geht es in α-Monochlorhydrin über. Durch conc. Salpetersäure wird es zu β-Chlormilchsäure oxydirt. Mit Natrium geht das Epichlorhydrin in Natriumallylat $CH_2{=}CH.CH_2ONa$ und NaCl über. Gegen Blausäure verhält es sich wie Aethylenoxyd und bildet ein dem Aethylencyanhydrin entsprechendes Additionsproduct.

Epibromhydrin C_3H_5Br, Sdep. 130—140°, aus den Dibromhydrinen. **Epijodhydrin**, Sdep. 160°, aus Epichlorhydrin mit KJ.

Epiaethylin, *Aethylglycidäther* $O\langle{}^{CH.CH_2OC_2H_5}_{CH_2}$, Sdep. 126—130° und **Amylglycidäther**, Sdep. 188°, entstehen aus den entsprechenden Aethern des Chlorhydrins durch Destillation mit Kalihydrat.

Glycid-acetat $O\langle{}^{CH.CH_2OCO.CH_3}_{CH_2}$, Sdep. 168—169°, entsteht aus Epichlorhydrin mit wasserfreiem Kaliumacetat.

Homologe Glycerine. **1,2,3-Butylglycerin** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2OH$ Sdep. 172—175° (27 mm) aus Crotonylalkoholdibromid (S. 135).

[**1,2,3-Pentantriol**] $C_2H_5CH(OH).CH(OH).CH_2OH$, Sdep. 192° (63 mm); [**2,3,4-Pentantriol**] $CH_3CH(OH).CH(OH).CH(OH)CH_3$, Sdep. 180° (27 mm); **$\beta$-Aethylglycerin** $CH_3CH_2C(OH)(CH_2OH)_2$, Sdep. 186—189° (68 mm). Diese und andere Glycerine entstehen durch Oxydation ungesättigter Alkohole mit MnO_4K (B. **21**, 3349; **27**, R. 165). **Pentaglycerin** $CH_3C(CH_2OH)_3$, Schmp. 199°, aus Propylaldehyd und Formaldehyd mit Kalk (A. **276**, 76).

[**1,4,5-Hexantriol**] $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2CH_2CH_2OH$, Sdep. 181° (10 mm) und einige andere Isomere und höhere Homologe wurden aus den Additionsproducten von Brom oder ClOH an die entsprechenden Olefinalkohole bereitet.

2. Dioxyaldehyde.

Glycerinaldehyd [*Propandiolal*] $CH_2OH.CHOH.CHO$ und **Glycerinketon** [*Propandiolon*] $CH_2OH.CO.CH_2OH$ sind in reinem Zustand nicht bekannt. Ein Gemenge dieser Körper entsteht bei der Oxydation von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure oder Brom, wird Glycerose genannt und condensirt sich mit Aetzkalk zu *inactiver Acrose* (S. 530), einer dem Traubenzucker verwandten Verbindung.

Chloralaldol $CCl_3.CH(OH).CH(CHO).CHOH.CH_3$ und **Butylchloralaldol** $CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CH(CHO).CHOH.CH_3$ sind dicke Oele, die durch Condensation aus Chloral oder Butylchloral mit Paraldehyd und Eisessig entstehen (B. **25**, 798).

3. Dioxyketone (Oxetone).

Abkömmlinge des einfachst denkbaren Dioxyketons, des in reinem Zustand nicht bekannten Dioxyacetons sind das sym. **Diaethoxyaceton** $C_2H_5O.CH_2COCH_2.OC_2H_5$, Sdep. 195°, das aus dem $\alpha\gamma$-Aethoxy-acetessigester (S. 501) erhalten wird und Fehling'sche Lösung reducirt, sowie das **Diamidoaceton** $NH_2CH_2COCH_2NH_2$ (B. **27**, 1042).

Die von Fittig entdeckten Oxetone können als Anhydride von γ-Dioxyketonen aufgefasst werden. Die Constitution der Oxetone folgt aus der Bildung des Dimethyloxetons bei der Behandlung des Dibromwasserstoffadditionsproductes von Diallylaceton (S. 218) mit Potaschelösung (Volhard, A. **267**, 90):

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2CH{:}CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2CH_2CH{:}CH_2 \end{array} \xrightarrow{2HBr} \begin{array}{l} CH_2CH_2CHBrCH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2CH_2CHBrCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2CH_2CHCH_3 \\ |\quad\quad | \\ C\text{———}O \\ C\text{———}O \\ |\quad\quad | \\ CH_2CH_2CHCH_3 \end{array}$$

Die Oxetone entstehen aus den Condensationsproducten von γ-Lactonen mit Natriumaethylat durch Abspaltung von CO_2 s. S. 340.

Oxeton $C_7H_{12}O_2$, Sdep. 159,4°. **Dimethyloxeton** $C_9H_{16}O_2$, Sdep. 169,5°, spec. Gew. 0,978 (0°). **Diaethyloxeton** $C_{11}H_{20}O_2$, Sdep. 209°. Diese Oxetone sind leicht flüssig und besitzen einen angenehmen Geruch. Sie sind wenig in Wasser löslich, reduciren ammoniakalische Silberlösung, und verbinden sich mit 2HBr zu γ-Dibromketonen.

Als Anhydrid eines ungesättigten Dioxyketons ist das **Pyron** $CO<\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH=CH\end{smallmatrix}>O$ aufzufassen (s. d.).

4. Oxydiketone.

Oxymethylen-acetylaceton $(CH_3CO)_2C{=}CHOH$, Schmp. 47°, Sdep. 100° (20mm) ist eine starke Säure, die mit Wasser aus dem **Aethoxymethylen-acetylaceton** $(CH_3CO)_2C{=}CHOC_2H_5$ entsteht, dem Einwirkungsproduct von Orthoameisenester auf Acetylaceton beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (B. **26**, 2731).

5. Aldehydodiketone.

Abkömmlinge des der Mesoxalsäure (S. 482) entsprechenden Dialdehydes sind: 1) das **Diisonitrosoaceton** CH(N.OH).CO.CH(N.OH), schmilzt bei 144° unt. Zers., das aus Acetondicarbonsäure und salpetriger Säure entsteht; 2) das **Trioximido-propan** CH(N.OH).C(N.OH).CH(N.OH), Schmp. 171°, das Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Diisonitrosoaceton (B. **21**, 2989); 3) das **Propanondiphenylhydrazon** $C_6H_5NHN{:}CH.CO.CH{:}N.NHC_6H_5$, das bei 175° unter Zers. schmilzt und aus Acetondicarbonsäure mit Diazobenzol entsteht; 4) das **Propanontriphenylhydrazon**, Schmp. 166°, gelbe Blättchen, das aus der vorhergehenden Verbindung mit Phenylhydrazin bei 120° erhalten wird (B. **24**, 3259; **27**, 219).

6. Triketone.

Diacetylaceton [2,4,6-*Heptantrion*], 2,4,6-*Trioxoheptan* $CO(CH_2COCH_3)_2$, Schmp. 49°, entsteht aus 2,6-Dimethylpyron $CO<\begin{smallmatrix}CH=C(CH_3)\\CH=C(CH_3)\end{smallmatrix}>O$ mit conc. Barytwasser. Es wird aus dem Baryumsalz mit Salzsäure abgeschieden. Es zerfällt freiwillig in Wasser und Dimethylpyron (A. **257**, 276). Durch Eisenchlorid wird es tief dunkelroth gefärbt (B. **21**, 1141).

7. Dioxymonocarbonsäuren.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Glycerinen in ähnlicher Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den Glycolen; man kann dieselben auch als Dioxyderivate der Fettsäuren bezeichnen (S. 323). Künstlich können sie nach den allgemeinen Methoden der Bildung der Oxysäuren (S. 323), ferner durch Oxydation von ungesättigten Säuren mit Chamäleonlösung gebildet werden (S. 275) (B. **21**, R. 660).

Glycerinsäure, *Dioxypropionsäure* [*Propandiolsäure*] $C_3H_6O_4$,

entsteht: 1) durch gemässigte Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (Darstellungsmethode B. **9**, 1902; **10**, 267; **14**, 2071) oder mittelst Quecksilberoxyd und Barytwasser (B. **18**, 3357); man zerlegt das Calciumsalz mit Oxalsäure (B. **24**, R. 653):

$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH + O_2 = CH_2(OH).CH(OH).CO.OH + H_2O;$$

2) durch Einwirkung von Silberoxyd auf β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (S. 334) und α-Chlorhydracrylsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ (S. 335). 3) Durch Erwärmen von Glycidsäure mit Wasser (S. 469).

Die Glycerinsäure bildet einen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie ist optisch inactiv, kann aber, da sie ein asymm. Kohlenstoffatom enthält (S. 35) durch Gährung ihres Ammoniumsalzes mit Penicillium glaucum in active linksdrehende Glycerinsäure umgewandelt werden (S. 61). Der *Bacillus ethaceticus* zerlegt dagegen die inactive Glycerinsäure so, dass die linksdrehende Glycerinsäure zerstört wird und die rechtsdrehende Glycerinsäure übrig bleibt (B. **24**, R. 635, 673).

Umwandlungen. Beim Erhitzen der Glycerinsäure über 140° zersetzt sie sich in Wasser, Pyrotraubensäure und Pyroweinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure; beim Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure und Milchsäure. Durch Einwirkung von Jodphosphor wird sie zu β-Jodpropionsäure reducirt. Beim Erhitzen mit HCl Säure entstehen α-Chlorhydracrylsäure (S. 335) und $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure.

Ein vielleicht dem Lactid entsprechendes, krystallisirbares, in Wasser sehr schwer lösliches Anhydrid entsteht aus der Glycerinsäure beim Aufbewahren.

Salze und *Ester*: **Calciumsalz** $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich. **Bleisalz** $(C_3H_5O_4)_2Pb$ ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Aethylester entsteht aus Glycerinsäure und Alkohol beim Erhitzen. Das Drehungsvermögen der optisch activen Glycerinsäureester nimmt mit dem Moleculargewicht zu (B. **26**, R. 540) und erreicht bei n-Butylester ein Maximum (B. **27**, R. 137, 138).

Die homologen Glycerinsäuren wurden 1) aus den entsprechenden Dibromfettsäuren und 2) aus entsprechenden Glycidsäuren durch Erhitzen mit Wasser erhalten (A. **234**, 197); 3) durch Oxydation der entsprechenden Olefincarbonsäuren (S. 278) mit Kaliumpermanganat (A. **268**, 8, B. **22**, R. 743).

Man kennt drei **Dioxybuttersäuren**: 1) **$\alpha\beta$-Dioxybuttersäure**, *β-Methylglycerinsäure* $CH_3.CH(OH).CH(OH).CO_2H$, Schmp. 74—75°. 2) **$\beta\gamma$-Dioxybuttersäure**, *Butylglycerinsäure* $CH_2(OH).CH(OH).CH_2CO_2H$, dickes Oel. 3) **Dioxyisobuttersäure**, *α-Methylglycerinsäure* $CH_2OH.C(CH_3)(OH).CO_2H$, Schmp. 100°.

$\gamma\delta$-Dioxyvaleriansäure $CH_2(OH).CH(OH).CH_2CH_2CO_2H$ zerfällt rasch in Wasser und ein Oxylacton. **$\alpha\beta$-Dimethylglycerinsäure** $CH_3CH(OH).C(CH_3)(OH).CO_2H$, Schmp. 107°.

Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{20}(OH)_2O_2$, aus Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$, schmilzt bei 84—86°. **Dioxystearinsäure** $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, aus Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, schmilzt bei 136°. **Dioxybehensäure** $C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$, aus Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, schmilzt bei 127°.

Glycidsäuren entstehen aus den Additionsproducten von unterchloriger Säure ClOH an Olefindicarbonsäuren durch alkoholisches Kali (A. **266**, 204). Sie addiren wie Aethylenoxyd: Halogenwasserstoffsäuren, Wasser und Ammoniak, wobei die Chloroxyfettsäuren bezw. Dioxyfettsäuren und Amidooxyfettsäuren entstehen.

Glycidsäure, *Epihydrinsäure* $O<\begin{matrix}CHCO_2H\\ \vdots \\ CH_2\end{matrix}$ ist isomer mit Brenztraubensäure, entsteht ähnlich dem Epichlorhydrin (S. 465) aus α-Chlorhydracrylsäure und aus β-Chlormilchsäure durch alkoholisches Kali. Aus ihren Salzen mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet die Glycidsäure eine bewegliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die leicht flüchtig ist und sehr stechend riecht. Durch Eisensulfatlösung werden die freie Säure und ihre Salze nicht roth gefärbt (Unterschied von der isomeren Brenztraubensäure). Mit den Halogenwasserstoffsäuren vereinigt sich die Glycidsäure zu β-Halogenmilchsäuren, mit Wasser beim Erwärmen oder beim Stehen zu Glycerinsäure. Ihr Aethylester, Sdep. 162°, aus dem Silbersalz mit Aethyljodid erhalten, ist eine nach Malonsäureester riechende Flüssigkeit (B. **21**, 2053).

β-Methylglycidsäure $O<\begin{matrix}CH.CO_2H\\ \vdots \\ CH.CH_3\end{matrix}$ ist in zwei Modificationen bekannt, die eine schmilzt bei 84° und liefert mit Wasser die $\alpha\beta$-Dioxybuttersäure, die andere ist flüssig. **Epihydrincarbonsäure** $O<\begin{matrix}CH.CH_2CO_2H\\ \vdots \\ CH_2\end{matrix}$, Schmp. 225°, entsteht aus ihrem Nitril, dem Einwirkungsproduct von KCN auf Epichlorhydrin (S. 465). **α-Methylglycidsäure** $O<\begin{matrix}C(CH_3)CO_2H\\ \vdots \\ CH_2\end{matrix}$, glänzende Blättchen. Aethylester, Sdep. 162–164° (B. **21**, 2054). **$\alpha\beta$-Dimethylglycidsäure** $O<\begin{matrix}C(CH_3).CO_2H\\ \vdots \\ CHCH_3\end{matrix}$ Schmp. 62° (A. **257**, 128).

Oxylactone entstehen aus einigen Dioxysäuren, welche eine Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe in γ-Stellung enthalten:

Oxyvalerolacton $\begin{matrix}HO.CH_2.CH — O\\ \vdots \qquad \vdots \\ CH_2CH_2.CO\end{matrix}$, Sdep. 300—301°, aus Allylessigsäure mit MnO_4K (A. **268**, 61). **Oxycaprolacton** und **Oxyisocaprolacton** $C_6H_{10}O_3$, farblose Flüssigkeiten, in welche die Oxydationsproducte der Hydrosorbinsäure mit MnO_4K beim Abscheiden aus den Ba-Salzen rasch übergehen (A. **268**, 34).

Monamido-oxysäuren: Serin, **α-Amidohydracrylsäure** $CH_2OH.CHNH_2.CO_2H$ ist durch Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Sie bildet harte Krystalle, die in 24 Th. Wasser von 20°, nicht aber in Alkohol und Aether löslich sind. Als Amidosäure reagirt sie neutral, bildet aber mit Basen und Säuren Salze. Durch salpetrige Säure wird sie in Glycerinsäure übergeführt.

Die isomere **β-Amidomilchsäure** $CH_2(NH_2).CH(OH).CO_2H$ entsteht aus β-Chlormilchsäure und aus Glycidsäure durch Einwirkung von Ammoniak (B. **13**, 1077) und ist in Wasser schwerer löslich als das Serin.

Homologe Monamidoxysäuren wurden durch Vereinigung homologer Glycidsäuren mit Ammoniak gewonnen.

Diamidomonocarbonsäuren. **Diamidopropionsäure** $CH_2NH_2.CHNH_2.CO_2H$, ist aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure mittelst Ammoniaklösung erhalten

worden. Andere Diamidomonocarbonsäuren wurden bei der Spaltung der Eiweisskörper gefunden (B. **26**, 2264).

8. Oxyketoncarbonsäuren.

Oxybrenztraubensäure [*Propanolonsäure*] $CH_2OH.CO.CO_2H$, entsteht aus Collodiumwolle mit Natronlauge (B. **24**, 401).

Aethoxylacetessigester $CH_2OC_2H_5.COCH_2COOC_2H_5$ oder $CH_3.CO.CH(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$, Sdep. 105° (14 mm) aus Aethoxylchloracetessigester, dem Condensationsproduct von Chloressigester und Na durch Reduction (A. **269**, 15).

α-**Hydroxylaevulinsäure** $CH_3CO.CH_2CH(OH)CO_2H$, Schmp. 103—104° und *β*-**Hydroxylaevulinsäure** $CH_3CO.CH(OH).CH_2CO_2H$, Oel, entstehen aus den entsprechenden Bromlaevulinsäuren (A. **264**, 259).

Oxymethylenacetessigester $HO.CH{=}C{<}^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$, Sdep. 95° (21 mm), entsteht mit Wasser aus **Aethoxymethylenacetessigester** $C_2H_5O.CH{=}C{<}^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$ Sdep. 149—150° (15 mm), dem Einwirkungsproduct von Orthoameisenester auf Acetessigester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (B. **26**, 2730).

9. Aldehydoketoncarbonsäuren.

Glyoxylcarbonsäure $CHO.CO.CO_2H$ ist nicht bekannt. Als Diureïd dieses Halbaldehyds der Mesoxalsäure kann man die *Harnsäure* (S. 493) auffassen. Das Dioxim der Glyoxylcarbonsäure: die **Diisonitrosopropionsäure** $HO.N{:}CH.C{:}N(OH).CO_2H$, aus Dibrombrenztraubensäure erhalten, ist in zwei Modificationen bekannt, die eine schmilzt bei 143°, die andere bei 172° (B. **25**, 909). Das Anhydrid dieser Dioxime, die **Furazancarbonsäure** $O{<}^{N:C.CO_2H}_{N:CH}$ Schmp. 107°, entsteht durch Oxydation der Furazanpropionsäure (s. w. u.) mit MnO_4K. Mit Natronlauge lagert sie sich in Cyanoximidoessigsäure (S. 484) um (A. **260**, 79; B. **24**, 1167).

Abkömmlinge einer Aldehydoketoncarbonsäure $CHO.CH_2CO.CO_2H$ oder einer ungesättigten Oxyaldehydsäure $CHO.CH{=}C(OH)CO_2H$, sind wahrscheinlich die **Mucooxychlorsäure** und die **Mucooxybromsäure** (Am. **9**, 148, 160).

Glyoxylpropionsäure $HCO.CO.CH_2CH_2CO_2H$ entsteht aus *βδ*-Dibromlaevulinsäure beim Kochen mit Wasser neben Diacetyl und bildet einen gelben Firniss. Sie liefert bei der Oxydation Bernsteinsäure. Ihr Oxim ist die *γδ*-**Dioximidovaleriansäure** $HC{:}N(OH).C{:}N(OH).CH_2CH_2.CO_2H$, Schmp. 136°, die durch conc. SO_4H_2 in ihr Anhydrid, die **Furazanpropionsäure** $O{<}^{N:C.CH_2CH_2CO_2H}_{N:CH}$, Schmp. 86°, übergeht. Die Furazanpropionsäure verwandelt sich mit Natronlauge in *Cyanoximidobuttersäure* (S. 486), mit Kaliumpermanganat in *Furazancarbonsäure* (s. o.).

10. Diketoncarbonsäuren.

αβ-**Diketo-** oder *αβ*-**Dioxobuttersäure** $CH_3.CO.CO.CO_2H$. Von dieser in freiem Zustand nicht bekannten Säure leiten sich 2 Oxime ab: **Isonitrosoacetessigester** $CH_3.CO.C{:}N(OH)CO_2C_2H_5$, Schmp. 53°, entsteht aus Acetessigester und Acetmalonsäureester mit salpetriger Säure (B. **20**, 1327). *αβ*-**Diisonitrosobuttersäureester** $CH_3.C{:}N(OH).C{:}N(OH)CO_2C_2H_5$, zersetzt sich bei 152°, entsteht aus dem Isonitrosoacetessigester mit NH_2OH (B. **25**, 2552). Die freie Säure, in 2 Modificationen bekannt, bildet mit Salzsäure

ein lactonartiges Anhydrid das **Oximidomethyl-isoxazolon** $\begin{matrix}CH_3.C.C:N(OH).CO \\ N\text{———}O\end{matrix}$, zersetzt sich bei 132—133⁰. **$\beta\gamma$-Diketo-** oder **$\beta\gamma$-Dioxovaleriansäure** $CH_3.CO.CO.CH_2CO_2H$. Auf diese ebenfalls nicht in freiem Zustand bekannte Säure ist die **β-Isonitrosolaevulinsäure** $CH_3.CO.C:N(OH).CH_2CO_2H$ zurückzuführen, die aus Acetbernsteinsäureester (S. 485) entsteht und bei 119^0 unt. Zers. in CO_2 in Methyl-β-oximidoaethylketon schmilzt (S. 320).

Diketoncarbonsäuren sind wahrscheinlich die durch Behandlung der Stearolsäure und der Behenolsäure (S. 284) mit rauchender Salpetersäure erhaltenen Säuren: **Stearoxylsäure** $CH_3[CH_2]_7CO.CO.[CH_2]_7CO_2H$, Schmp. 86^0 und **Behenoxylsäure** $CH_3[CH_2]_7CO.CO.[CH_2]_{11}CO_2H$, Schmp. 96^0.

Acetylbrenztraubensäure-, *Acetonoxalsäure-*, *$\alpha\gamma$-Diketo-* oder *$\alpha\gamma$-Dioxovaleriansäureester* $CH_3CO.CH_2CO.CO_2C_2H_5$, entsteht aus Aceton und Oxalester mit Natriumaethylatlösung. Er wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Die aus dem Ester abgeschiedene freie Säure geht durch Condensation in symm. Oxytoluylsäure $CO_2H[1]C_6H_3[3,5](OH)CH_3$ über (B. **21**, 3271). Der Acetonoxalester liefert mit Phenylhydrazin den entsprechenden bei 133^0 schmelzenden Phenylpyrazolcarbonsäureester (A. **278**, 278).

In gleicher Weise wie durch Alkyle kann der Wasserstoff in den Acetessigestern auch durch Säureradicale ersetzt werden, indem man auf die trockenen Na Verbindungen (in Aether suspendirt) Säurechloride einwirken lässt; es entstehen so Diketon-monocarbonsäureester. Mit Acetylchlorid (B. **17**, R. 604) entsteht:

Acetylacetessigester, *Diacetylessigester* $(CH_3CO)_2CHCO_2C_2H_5$, Sdep. 122—124^0 (50 mm). Der Ester bildet sich auch durch Einwirkung von Alkohol auf das Reactionsproduct von $AlCl_3$ und Acetylchlorid: $(CH_3CO)_2CH.CCl_2OAlCl_2$ (S. 317) (Gustavson, B. **21**, R. 252); er wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Essigsäure und Acetessigester zerlegt. Durch Natriumaethylat wird aus ihm die Acetylgruppe verdrängt unter Bildung von Essigester und Natriumacetessigester. **Methyl-diacetessigester**, **Aethyl-diacetessigester** sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig.

Acetonyl-acetessigester $CH_3.CO.CH_2.CH\begin{matrix}\diagup CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CO.CH_3\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ auf Natriumacetessigester; mit rauchender Salzsäure bildet er Pyrotritarsäureester (B. **17**, 2759). Durch Erhitzen mit Wasser auf 160^0 entsteht aus dem Ester Acetonylaceton (S. 317).

11. Monoxydicarbonsäuren.

A. Monoxyparaffindicarbonsäuren $C_nH_{2n-1}(OH)(CO_2H)_2$

Es sind zahlreiche gesättigte Monoxydicarbonsäuren bekannt: der Malonsäuregruppe entspricht die *Oxymalonsregruppe*, der Aethylenbernsteinsäuregruppe entspricht die *Oxybernsteinsäuregruppe*, der Glutarsäuregruppe entspricht die *Oxyglutarsäuregruppe* u. s. w.

Schon an dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass unter diesen Säuren sich zahlreiche Vertreter befinden, bei denen die alkoholische Hydroxylgruppe sich in γ-Stellung zu einer Carboxylgruppe befindet. Diese Säuren haben die Eigenschaft, bei der Ab-

scheidung aus ihren Salzen leicht Wasser abzuspalten und in Lactonsäuren überzugehen. Man führt im Allgemeinen die alkoholische Hydroxylgruppe geradeso in zweibasische Säuren ein, als in einbasische. Bemerkenswerth ist die Reaction, die zu den sog. alkylirten Paraconsäuren (S. 478) führt, eine Condensationsreaction zwischen Aldehyden und Bernsteinsäure oder Monalkylbernsteinsäuren (S. 436).

Oxymalonsäuregruppe.

Tartronsäure, *Oxymalonsäure* [*Propanoldisäure*] CH(OH)$(COOH)_2$ entsteht: 1. Durch Oxydation von Glycerin mit MnO_4K (in geringer Menge); 2. aus Chlor- und Brommalonsäure mittelst Silberoxyd, oder beim Verseifen der Ester derselben mittelst Alkalien; 3. aus Trichlormilchsäure (S. 335) mit Alkalien (Darst. B. **18**, **754**, 2852); 4. aus Dibrombrenztraubensäure (S. 364) mit Barytwasser; 5. aus Mesoxalsäure (S. 482) mittelst Natriumamalgam; 6. kernsynthetisch: aus Glyoxylsäure (S. 358) durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure (B. **14**, 729); 7. durch freiwillige Spaltung aus Nitroweinsäure (S. 506) und aus Dioxyweinsäure (S. 508).

Von der Bildung der Säure aus Nitroweinsäure, welchen Vorgang Dessaignes 1854 entdeckte, ist der Name Tartronsäure abgeleitet.

Die Tartronsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Aether, und krystallisirt in grossen Prismen. In reinem Zustande schmilzt sie erst bei 184⁰, indem sie in CO_2 und Polyglycolid $(C_2H_2O_2)_x$ zerfällt (S. 334) (B. **18**, 756).

Das **Calciumsalz** $C_3H_2O_5Ca$ und das **Baryumsalz** $C_3H_2O_5Ba + 2H_2O$ sind in Wasser sehr schwer löslich und werden als krystallinische Niederschläge gefällt. Der **Aethylester** $C_3H_2O(C_2H_5)_2$ (s. o.) ist eine bei 222—225° siedende Flüssigkeit (B. **18**, 2853). **Acetat** $CH_3CO.OCH(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 158—163° (60 mm) (B. **24**, 2997).

Nitromalonsäureester $NO_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Oel (B. **23**, R. 62).

Amidomalonsäure $NH_2.CH(CO_2H)_2$, glänzende Prismen, entsteht durch Reduction von Oximidomalonsäure (S. 483). Sie zerfällt beim Erwärmen der wässerigen Lösung in CO_2 und Glycin (S. 349). Ihr **Amid** $NH_2.CH(CONH_2)_2$, Krystallwarzen, entsteht aus Chlormalonsäureester mit alkoh. NH_3 bei 130°, daneben entsteht Imidomalonylamid $NH[CH(CONH_2)_2]_2$ (B. **15**, 607). Ihr **Nitril** $NH_2.CH(CN)_2$ ist ein Polymerisationsproduct der Blausäure (S. 226).

Alkyltartronsäuren. **Methyltartronsäure**, *Isoäpfelsäure*, *α-Oxyisobernsteinsäure* $CH_3C(OH)(CO_2H)_2$ entsteht 1) aus Bromisobernsteinsäure mit Silberoxyd; 2) aus Brenztraubensäure mittelst CNH; 3) aus Diacetylcyanid (S. 365) mit rauchender Salzsäure (B. **26**, R. 7). Sie zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Milchsäure. **Aethyltartronsäure** $C_2H_5C(OH)(CO_2H)_2$ entsteht 1) aus Aethylchlormalonsäureester mit Barytwasser (S. 434); 2) aus Dipropionylcyanid (S. 365); 3) aus Natriumacettartronsäureester mit C_2H_5J

(B. **24**, 2999). Sie schmilzt bei 98° und zerfällt höher erhitzt in CO_2 und α-Oxybuttersäure.

α-Amidoisobernsteinsäure $CH_3.C(NH_2)(COOH)_2$, aus Brenztraubensäure (S. 363) mit CNH und alkoholischem NH_3 (B. **20**, R. 507).

β-Oxyisobernsteinsäure $CH_2OH.CH(CO_2H)_2$. Ihr Aethyläther $C_2H_5OCH_2.CH(CO_2H)_2$ ist aus Methylenmalonsäureester (S. 447) mit alkoholischem Kali erhalten worden (B. **23**, R. 194).

γ-Oxymalonsäuren. Die folgenden γ-Oxymalonsäuren sind nur in Form von Alkali- oder Erdalkalisalzen bekannt, die aus den entsprechenden γ-Lactoncarbonsäuren durch Behandeln mit Alkali- oder Erdalkalilaugen erhalten werden. Aus diesen Salzen entstehen leicht die γ-Lactoncarbonsäuren zurück; die Salze der letzteren entstehen beim Behandeln mit Carbonaten.

Butyrolacton-α-carbonsäure $\underset{O\text{———}CO}{CH_2CH_2CHCO_2H}$ entsteht aus *Bromaethylmalonsäure* $BrCH_2CH_2CH(CO_2H)_2$, Schmp. 117°, dem Bromwasserstoffadditionsproduct von Vinaconsäure, der *Trimethylen-1-dicarbonsäure* (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser, ferner aus der letzteren beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (A. **227**, 13). Auf 120° erhitzt, zerfällt die Butyrolactoncarbonsäure in CO_2 und Butyrolacton (S. 340).

α-Carbovalerolactoncarbonsäure $\underset{O\text{———}CO}{CH_3.CHCH_2.CHCO_2H}$ entsteht aus Allylmalonsäure (S. 447) mit HBr und zerfällt bei 200° in CO_2 und γ-Valerolacton (S. 340).

Oxybernsteinsäuregruppe.

Aepfelsäure, Oxyaethylenbernsteinsäure (*Acidum malicum*) [*Butanoldisäure*] $\begin{array}{l}HO.{}^*CH.CO_2H\\ CH_2.CO_2H\end{array}$. Da die Aepfelsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so kann sie in drei Modificationen auftreten; 1) in einer rechtsdrehenden, 2) in einer linksdrehenden, 3) in einer inactiven [d+l] Modification, der Verbindung gleicher Molecüle der rechts- und der linksdrehenden Modification (S. 38).

In vielen Pflanzensäften findet sich die linksdrehende Modification in freiem Zustand oder in Form von Salzen, sie wird daher häufig auch als *gewöhnliche* Aepfelsäure bezeichnet. Frei kommt sie in den unreifen Aepfeln, Weintrauben, Stachelbeeren u. a., sowie in den Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia*, und in den Beeren des Sauerdorns von *Berberis vulgaris* vor. Aus den beiden letztgenannten Früchten wird die Aepfelsäure dargestellt mit Hülfe ihrer Calciumsalze (A. **38**, 257, B. **3**, 966). Saures äpfelsaures Calcium ist in den Blättern des Tabaks, saures äpfelsaures Kalium in den Blättern und Stengeln des Rhabarbers enthalten.

Geschichte. Die gewöhnliche Aepfelsäure wurde 1785 in den unreifen Stachelbeeren von Scheele entdeckt. Ihre Zusammensetzung ermittelte Liebig 1832. Die inactive Aepfelsäure erhielt Pasteur 1852 aus inactiver Asparaginsäure, 1861 Kekulé aus Brombernsteinsäure. Die

Rechts-Aepfelsäure gewann Bremer zuerst durch Reduction der Rechtsweinsäure.

Bildungsweisen der optisch inactiven oder [d+l] Aepfelsäure:

1. Aus links- und rechtsäpfelsaurem Monoammoniumsalz.
2. Aus Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser auf 150—200°.
3. Aus Fumarsäure oder Maleïnsäure durch Erhitzen mit Natronlauge auf 100° (B. **18**, 2713).
4. Aus Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser, mit Wasser allein, verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge bei 100° (B. **24**, R. 970).
5. Aus inactiver Asparaginsäure mit N_2O_3.
6. Aus Traubensäure durch Reduction mit Jodwasserstoff.
7. Aus Oxalessigester durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. **24**, 3417; **25**, 2448).
8. Durch Einwirkung von Alkalilauge auf das Umsetzungsproduct von CNK und β-Dichlorpropionsäureester.
9. Beim Verseifen von Chloraethantricarbonsäureester.

Die Identität der Säuren 1 bis 6 ist mittelst des gut krystallisirenden inactiven Monoammoniummalates $C_4H_5O_5NH_4 + H_2O$ nachgewiesen (B. **18**, 1949, 2170).

Bildungsweisen der Linksäpfelsäure und der Rechtsäpfelsäure: Beide Säuren wurden durch Spaltung der durch Reduction der Traubensäure dargestellten inactiven Aepfelsäure mit Hülfe der Cinchoninsalze erhalten (B. **13**, 351; **18**, R. 537). Die Rechtsäpfelsäure wurde ferner durch Reduction der gewöhnlichen oder Rechtsweinsäure mit Jodwasserstoff und aus Rechts-Asparaginsäure mit salpetriger Säure gewonnen.

Eigenschaften. Die gewöhnliche Aepfelsäure bildet zerfliessliche, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen und gegen 100° schmelzen.

Verhalten. Zu den nachfolgenden Reactionen hat stets die natürliche Aepfelsäure gedient. 1) Beim längeren Erhitzen der Aepfelsäure auf 140—150° entsteht vorzugsweise Fumarsäure, bei raschem Erhitzen auf 180° zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid (S. 448, 449). 2) Durch Reduction geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Es geschieht das bei der Gährung des Kalksalzes durch Hefe und beim Erwärmen der Säure mit HJ Säure auf 130° (S. 434). 3) Beim Erwärmen mit HBr Säure entsteht Brombernsteinsäure. 4) Beim Erhitzen der Aepfelsäure für sich oder mit Schwefelsäure oder Zinkchlorid entsteht Cumalinsäure (S. 481). 5) Beim Erhitzen von Aepfelsäure mit Phenolen und Schwefelsäure entstehen Cumarine, indem wahrscheinlich aus der Aepfelsäure zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure $CHO.CH_2.CO_2H$ gebildet wird, der sich mit den Phenolen condensirt (B. **17**, 1646).

Inactive äpfelsaure Salze: **Monoammoniummalat** $C_4H_5O_5NH_4 + H_2O$ (B. **18**, 1949, 2170). **Inact. Aepfelsäurediaethylester** $C_2H_3(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 255° (B. **25**, 2448).

l-Aepfelsaure Salze, Malate: **Monoammoniummalat** $C_4H_5O_5NH_4$ geht beim Erhitzen in das sog. Fumarimid über (A. **239**, 159 Anm.). **Neutrales Calciummalat** $C_4H_4O_5Ca + H_2O$, krystallinisches schwer lösliches Pulver. **Saures Salz** $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$, in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle (B. **19**, R. 679).

l-Aepfelsäureaether und Ester: Die Dialkylester liefern bei langsamem Erhitzen Fumarsäureester (B. **18**, 1952).

Von einigen l-Aepfelsäureestern ist das opt. Drehungsvermögen bestimmt worden. Die Ester sind linksdrehend (Anschütz und H. Reitter):

l-Aepfelsäuremethylester, Sdep. 122° (12 mm); $\alpha_{[D]} = -6,883$, $M_{[D]} = 11,15$
l-Aepfelsäureaethylester, „ 129° (12 mm); $\alpha_{[D]} = -10,645$, $M_{[D]} = 20,22$
l-Aepfelsäure-n-propylester, „ 150° (12 mm); $\alpha_{[D]} = -11,601$, $M_{[D]} = 25,29$
l-Aepfelsäure-n-butylester, „ 170° (12 mm); $\alpha_{[D]} = -10,722$, $M_{[D]} = 26,38$

Triaethylester $C_2H_5O.C_2H_3(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 118—120° (15 mm) (B. **13**, 1394).

Acetyläpfelsäure $CH_3CO.OC_2H_3(CO_2H)_2$, Schmp. 132°. **Acetyläpfelsäuredimethylester** $CH_3CO\ OC_2H_3(CO_2CH_3)_2$ liefert bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck Fumarsäuredimethylester. **Acetyläpfelsäureanhydrid** $CH_3CO.OC_2H_3(C_2O_3)$, Schmp. 53—54°, Sdep. 160—162° (14 mm), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleïnsäureanhydrid und Essigsäure (A. **254**, 166).

	Sdep.		
Acetyl-l-äpfelsäuremethylester	132° (12 mm);	$\alpha_{[D]} = -22,864$,	$M_{[D]} = -46,64$
Acetyl-l-apfelsäureaethylester	141° (12 mm);	$\alpha_{[D]} = -22,601$,	$M_{[D]} = -52,43$
Propionyl-l-äpfelsremethylester	142° (14 mm);	$\alpha_{[D]} = -23,08$,	$M_{[D]} = -50,31$

Amide der Linksäpfelsäure: **Malaminsäureaethylester** $\begin{matrix} HO.CH.CO_2C_2H_5 \\ CH_2.CO.NH_2 \end{matrix}$ entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung von Aepfelsäureester und bildet blättrige Krystalle. **Malamid** $HO.C_2H_3(CONH_2)_2$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf trockenen Aepfelsäureester. **Sulfobernsteinsäure** $(SO_3H)C_2H_3(CO_2H)_2$.

Amidobernsteinsäuren.

Die Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure steht zur Aepfelsäure und Bernsteinsäure in derselben Beziehung, wie das Glycocoll zur Glycolsäure und Essigsäure:

$NH_2.CH_2CO_2H$	$HO.CH_2CO_2H$	CH_3CO_2H
Glycocoll	Glycolsäure	Essigsäure
$NH_2.CHCO_2H$	$HO.CHCO_2H$	CH_2CO_2H
CH_2CO_2H	CH_2CO_2H	CH_2CO_2H
Amidobernsteinsäure	Aepfelsäure	Bernsteinsäure.

Die Amidobernsteinsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kann wie die Aepfelsäure in drei Modificationen auftreten, von denen die Links-Amidobernsteinsäure oder Links-Asparaginsäure die wichtigste ist.

Inactive [d+l] **Asparaginsäure,** *Asparacemsäure* $NH_2C_2H_3(CO_2H)_2$ entsteht 1) durch Vereinigung von Links- und Rechtsasparaginsäure; 2) durch Erhitzen von activer Asparaginsäure a) mit Wasser, b) mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150°, oder c) mit Salzsäure auf 170 bis 180° (B. **19**, 1694); 3) aus dem sog. Fumarimid (S. 475) beim Kochen mit Salzsäure; 4) durch Erhitzen von Fumar- und Maleïnsäure mit Ammoniak (B. **20**, R. 557; **21**, R. 644); 5) durch Reduction von Oximidobernsteinsäureester mit Natriumamalgam (B. **21**, R. 351). Aehnlich dem Glycocoll verbindet sich die Asparaginsäure mit Alkalien und Säuren zu Salzen. Sie geht mit salpetriger Säure behandelt in inactive Aepfelsäure über.

[d+l] **Asparaginsäure-diaethylester** $NH_2.C_2H_3(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 150 bis 154° (25 mm), bildet sich beim Erhitzen von Fumar- und Maleïnsäureester mit alkoholischem Ammoniak (B. **21**, R. 86).

α-Asparaginsäure-monaethylester $\begin{matrix}NH_2CHCO_2C_2H_5\\ \dot{C}H_2CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 165° (Zersetzung), entsteht aus α-Oximidobernsteinsäuremonaethylester und aus Oximidooxalessigsäurediaethylester durch Reduction. Mit Ammoniak liefert er das *inactive α-Asparagin* (Constitution vgl. S. 478).

β-Asparaginsäure-monaethylester $\begin{matrix}CH_2CO_2C_2H_5\\ NH_2.\dot{C}H.CO_2H\end{matrix}$ schmilzt gegen 200° unter Zersetzung und wird ebenfalls aus dem Oxim des Oxalessigesters durch Reduction mit Natriumamalgam unter theilweiser Verseifung erhalten. Mit Ammoniak liefert er die *beiden optisch activen Asparagine*, die daher β-Amidosuccinaminsäuren sind.

[d+l] **α-Asparagin** $\begin{matrix}NH_2.CH.CONH_2\\ \dot{C}H_2CO_2H\end{matrix}$ zersetzt sich bei 213—215° ohne zu schmelzen und entsteht aus Asparaginimid, Asparaginsäurediaethylester und α-Asparaginsäuremonaethylester mit conc. Ammoniak.

Asparaginimid $\begin{matrix}NH_2CH.CO\\ \dot{C}H_2.CO\end{matrix}{>}NH$ (?), Nadeln, die sich gegen 250° schwärzen. Es entsteht aus Brombernsteinsäureester mit Ammoniak (B. **21**, R. 87).

Phenylasparaginsäure $C_6H_5NH.CH(CO_2H).CH_2CO_2H$, Schmp. 131—132°, aus Brombernsteinsäure und Anilin. **Phenylasparaginanil** $C_6H_5NHC_2H_3.C_2O_2NC_6H_5$, Schmp. 210—211°, aus Maleïnanil durch Addition von Anilin (A. **239**, 137).

Linksasparaginsäure $\begin{matrix}CH_2CO_2H\\ NH_2\dot{C}HCO_2H\end{matrix}$ findet sich in der Runkelrübenmelasse und entsteht als Spaltungsproduct aus den Eiweisskörpern bei verschiedenen Reactionen. Man erhält sie aus dem l-Asparagin durch Kochen mit Alkalien oder Säuren (B. **17**, 2929).

In verdünnter Lösung lenkt sie die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Sie krystallisirt in kleinen rhombischen Blättchen oder Prismen und ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Mit salpetriger Säure behandelt geht sie in gewöhnliche Linksäpfelsäure über.

Rechtsasparaginsäure entsteht beim Kochen von Rechtsasparagin mit verdünnter Salzsäure (B. **19**, 1694).

Links- und Rechtsasparagin $\begin{matrix} CH_2CONH_2 \\ NH_2\dot{C}HCO_2H \end{matrix} + H_2O$ sind die mit dem Malamid isomeren Monamide der beiden optisch activen Asparaginsäuren.

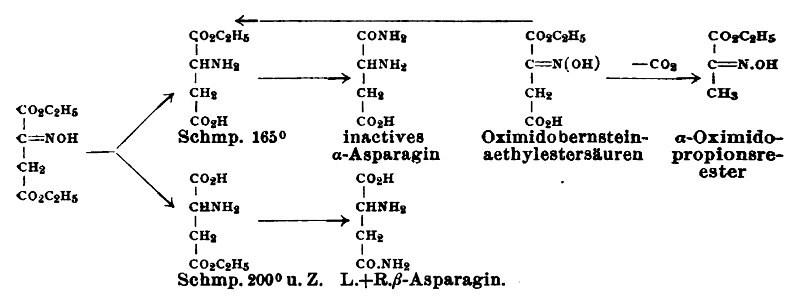
Geschichte. Bereits 1805 entdeckten Vaucquelin und Robiquet in den Spargeln das Linksasparagin, dessen richtige Zusammensetzung 1833 Liebig feststellte und welches Kolbe zuerst 1862 als Amid der Amidobernsteinsäure auffasste. Das Rechtsasparagin fand 1886 Piutti in Asparagin aus Wickenkeimlingen, in dem es neben viel Links-Asparagin vorkommt.

Das Links-Asparagin findet sich in sehr vielen Pflanzen, namentlich in den Keimen; so ausser in den Spargeln (*Asparagus officinalis*) in der Runkelrübe, in Erbsen, Bohnenpflanzen, in Wickenkeimlingen, aus denen es im Grossen gewonnen wird, und in den Getreidekeimen.

Links- und Rechts-Asparagin kommen nicht nur nebeneinander in den Wickenkeimlingen vor, sondern sie entstehen auch nebeneinander, wenn man Asparaginimid (S. 476), erhalten aus Monobrombernsteinsäure mit alkoholischem Ammoniak, mit wässerigem Ammoniak auf 100⁰ erhitzt, sowie aus dem inactiven β-Asparaginsäureester (S. 476) mit alkoholischem Ammoniak (B. **20**, R. 510; **22**, R. 243).

Die beiden optisch activen Asparagine krystallisiren in glänzenden, rhombischen links- und rechtshemiëdrischen Krystallen, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether aber nicht leicht löslich sind. Sie vermögen sich in wässeriger Lösung nicht zu einem optisch inactiven Asparagin zu vereinigen. Merkwürdiger Weise besitzt das Rechts-Asparagin einen süssen Geschmack, während das Links-Asparagin fade, widerlich und kühlend schmeckt. Pasteur nimmt an, dass die Geschmacksnervensubstanz sich wie ein optisch activer Körper zu den beiden Asparaginen verhält und daher mit beiden verschieden reagirt.

Constitution der Asparagine. Durch Reduction des Oxalessigesteroxims mit Natriumamalgam entsteht je nach den Reactionsbedingungen unter halbseitiger Verseifung entweder α- oder β-Amidobernsteinaethylestersäure. Die Constitution der bei 165⁰ schmelzenden α-Säure folgt aus ihrer Bildung durch Reduction der beiden wahrscheinlich raumisomeren Oximidobernsteinaethylestersäuren, welche beide unter Abspaltung von CO_2: α-Oximidopropionsäure (S. 365) liefern. Daraus folgt, dass die bei 200⁰ unter Zersetzung schmelzende Säure die Amidogruppe in der β-Stellung zur Carboxaethylgruppe enthält (B. **22**, R. 241). Aus den beiden Säuren entstehen mit Ammoniak die entsprechenden Aminsäuren; aus der α-Säure das inactive α-Asparagin, aus der β-Säure ein Gemenge der beiden optisch activen β-Asparagine:



Homologe Aepfelsäuren entstehen: durch Anlagerung von Blausäure an β-Ketoncarbonsäureester; durch Addition von ClOH an Alkylmaleïnsäuren und Reduction; durch Reduction von Alkyloxalessigestern.

α-Oxypyroweinsäure, *Citramalsäure, α-Methyläpfelsäure* $\begin{matrix}CH_3C(OH)CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix}$ Schmp. 119°, entsteht 1) durch Oxydation von Isovaleriansäure (S. 244) mit NO_3H, 2) aus Acetessigester durch CNH und HCl, 3) aus Chlorcitramalsäure, dem Additionsproduct von ClOH an Citraconsäure durch Reduction. Gegen 200° zerfällt sie in Wasser und Citraconsäureanhydrid (B. **25**, 196). **β-Amidobrenzweinsäure**, [d+l] *Homoasparaginsäure* $\begin{matrix}CH_3CNH_2CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix} + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 166°, ihr Diamid entsteht aus Ita-, Citra-, Mesaconsäureester und NH_3 (B. **27**, R. 121). Sie spaltet sich beim Krystallisiren in d- und l-Säure. **β-Anilidobrenzweinsäure** $\begin{matrix}CH_3.C(NHC_6H_5).CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix}$ Schmp. 135°, entsteht durch Umsetzung des Blausäure-Additionsproductes von Acetessigester mit Anilin und darauf folgende Verseifung mit Kalilauge. Beim Erhitzen geht sie in β-Anilidobrenzweinanil und in Citraconanil über (A. **261**, 138).

β-Methyläpfelsäure $\begin{matrix}CH_3.CHCO_2H\\CH(OH)CO_2H\end{matrix}$, farbloser, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Syrup, bildet sich durch Reduction von Methyloxalessigester und Natriumamalgam. Beim Erhitzen entstehen Mesaconsäure und Citraconsäureanhydrid (B. **25**, 196, 1484).

Methylaethyläpfelsäure $\begin{matrix}CH_3C(OH)CO_2H\\C_2H_5CHCO_2H\end{matrix}$ Schmp. 131,5—132° (B. **26**, R. 190).

Isopropyläpfelsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2CH.C(OH)CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$, Schmp. 154°, aus Brompimelinsäureester (A. **267**, 132).

Paraconsäuren sind γ-Lactonsäuren, die ähnlich wie die γ-Oxyalkylmalonsäuren mit Alkalien und Erdalkalien in Salze der entsprechenden Oxybernsteinsäuren übergehen. Die letzteren zerfallen, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Lactoncarbonsäuren. Die Alkylparaconsäuren entstehen aus bernsteinsaurem oder brenzweinsaurem Natrium und Aldehyden (Acetaldehyd, Chloral, Propionaldehyd u. a. m.) durch Condensation mittelst Essigsäureanhydrid bei 100—120° (Fittig, A. **255**, 1):

$$CH_3.CHO + \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CH - CHCO_2H \\ \dot{O}.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Bernsteinsäure Methylparaconsäure.

Paraconsäure $\begin{matrix} CH_2-CH.CO_2H \\ O\ CO.CH_2 \end{matrix}$ Schmp. 57—58⁰, entsteht aus Itabrombrenzweinsäure (S. 442) durch Kochen mit Wasser und beim Ansäuern des Calciumsalzes der entsprechenden Oxybernsteinsäure: der Itamalsäure, erhalten aus Itachlorbrenzweinsäure durch Kochen mit Sodalösung. Durch Kochen mit Basen wird sie in Salze der Itamalsäure, durch Destillation in Citraconsäureanhydrid umgewandelt (A. **216**, 77).

Pseudoitaconanilsäure, *γ-Anilidobrenzweinlactamsäure* $\begin{matrix} CH_2-CHCO_2H \\ C_6H_5N.CO.CH_2 \end{matrix}$ Schmp. 190⁰, entsteht leicht durch Addition von Anilin und Lactambildung aus Itaconsäure (A. **254**, 129).

Methylparaconsäure $\begin{matrix} CH_3CH-CHCO_2H \\ O.CO.CH_2 \end{matrix}$, Schmp. 84,5⁰. Beim Destilliren der Methylparaconsäure entstehen Valerolacton, Aethylidenpropionsäure (S. 280), Methylitaconsäure und Methylcitraconsäure (s. S. 457 u. B. **23**, R. 91).

Trichlormethylparaconsäure $\begin{matrix} CCl_3CH-CHCO_2H \\ O.CO.CH_2 \end{matrix}$, Schmp. 97⁰, geht schon durch kaltes Barytwasser in Isocitronensäure (S. 511) über. **Aethylparaconsäure** $\begin{matrix} CH_3CH_2CH-CH.CO_2H \\ O.CO.CH_2 \end{matrix}$ Schmp. 85⁰. Beim Destilliren spaltet sie sich grösstentheils in CO_2 und Caprolacton (S. 340); zugleich entsteht Hydrosorbinsäure (S. 280) (B. **23**, R. 93).

Terebinsäure $\begin{matrix} (CH_3)_2C-CHCO_2H \\ O.CO.CH_2 \end{matrix}$, Schmp. 175⁰, entsteht durch Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (A. **228**, 179) neben Dimethylmaleïnsäureanhydrid (S. 456) und aus Teraconsäure (S. 457) durch Erwärmen mit HBr, HCl Säure oder Schwefelsäure. Ihre Salze entstehen durch Behandlung mit Carbonaten. Durch Alkalien geht sie in Salze der Diaterebinsäure über. Beim Destilliren entstehen unter Abspaltung von CO_2: Brenzterebinsäure (S. 280) und Isocaprolacton. Mit Natrium geht ihr Aethylester in Teraconsäureester über (A. **226**, 363).

Propylparaconsäure $\begin{matrix} CH_3CH_2CH_2.CH-CH.CO_2H \\ O.CO.CH_2 \end{matrix}$ Schmp. 73,5⁰. Durch Destillation entstehen γ-Heptolacton (S. 341), Heptylensäure $C_7H_{12}O_2$ und Propylitaconsäure (S. 457) (B. **20**, 3180). **Isopropylparaconsäure**, Schmp. 69⁰, liefert bei der Destillation γ-Isoheptolacton und Isoheptylensäure.

Oxyglutarsäuregruppe.

α-Oxyglutarsäure $CH_2{<}\begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$, Schmp. 72⁰, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoglutarsäure und kommt in der Melasse vor. Sie krystallisirt nur schwierig (A. **208**, 66; B. **15**, 1157). Ihr Lacton, in das sie beim Erhitzen leicht übergeht, schmilzt bei 49 bis 50⁰ (A. **260**, 129) und wird durch HJ Säure zu Glutarsäure (S. **444**) reducirt.

Glutaminsäure, *α-Amidoglutarsäure* $CH_2{<}\begin{matrix} CH(NH_2).CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (S. 35) und vermag daher wie die Aepfelsäure (S. 473) in 3 Modificationen aufzutreten.

Die *rechtsdrehende* oder gewöhnliche Glutaminsäure findet sich

in den Kürbis- und Wickenkeimlingen, sowie neben Asparaginsäure in der Runkelrübenmelasse. Sie entsteht aus Eiweisskörpern neben den Amidofettsäuren (S. 346) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Glänzende Rhomboëder, in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt bei 202—202,5° unter Zersetzung.

Die *linksdrehende* Glutaminsäure wird aus der inactiven mit Penicillium glaucum erhalten (S. 61).

Die *inactive* [d+l] Glutaminsäure entsteht aus der gewöhnlichen Glutaminsäure durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° und aus α-Isonitrosoglutarsäure (A. **260**, 119). Sie schmilzt bei 198° und spaltet sich beim öfteren Krystallisiren in d- und l-Glutaminsäurekrystalle (B. **27**, R. 269).

[d+l] **Pyroglutaminsäure**, Schmp. 182—183°, ist das γ-Lactam der Glutaminsäuren, welches aus der gewöhnlichen Glutaminsäure bei 190° entsteht und bei weiterem Erhitzen in CO_2 und Pyrrol zerfällt (B. **15**, 1342):

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(NH_2)CO_2H\\CH_2.COOH\end{matrix}\right. \xrightarrow{-H_2O} CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(NH).CO_2H\\|\\CH_2\,CO\end{matrix}\right. \xrightarrow[-H_2O]{-CO_2} CH\left\langle\begin{matrix}CH-NH\\|\\CH{=}CH\end{matrix}\right.$$

Glutaminsäure — Pyroglutaminsäure — Pyrrol.

Glutamin, *α-Amidoglutaraminsäure* $C_3H_5(NH_2)\left\langle\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}\right.$ findet sich neben Asparagin in den Runkelrüben und den Kürbiskeimlingen. Es ist optisch inactiv (B. **23**, 1700).

β-Oxyglutarsäure $CH(OH)\left\langle\begin{matrix}CH_2CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix}\right.$, Schmp. 95°, wird durch Reduction einer wässerigen Lösung von Acetondicarbonsäure erhalten (B. **24**, 3250), sie liefert mit SO_4H_2: Glutaconsäure (S. 457). **Diaethylester**, Sdep. 150° (11 mm) (B. **25**, 1976); mit NH_3 liefert der Ester das Diamid, welches mit SO_4H_2 behandelt in Glutaconimid übergeht. **β-Chlorglutarsäure** wird aus Glutaconsäure mit HCl erhalten, aus ihr und aus Glutaconsäure entsteht mit NH_3 die **β-Amidoglutarsäure** $CO_2H.CH_2.CH(NH_2).CH_2CO_2H$, die bei 247 bis 248° unter Zersetzung schmilzt.

γ-Carbovalerolactonsäure $CH_2\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)(O)CO_2H\\|\\CH_2{-\!\!-}CO\end{matrix}\right.$, Schmp. 68—70°, zerfliesslich, bildet sich 1) durch Oxydation von γ-Isocaprolacton (S. 341) mit Salpetersäure (A. **208**, 62) und 2) aus Laevulinsäure (S. 373) mit CNK und Salzsäure. **γ-Methyl-γ-oxy-α-dimethylglutarsäurelacton** $CH_2\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)(O).CO_2H\\|\\C(CH_3)_2.CO\end{matrix}\right.$, Schmp. 103—104°, entsteht aus Bromtrimethylglutarsäure mit Kalilauge (B. **23**, 307).

Mesitylsäure, *γ-Methyl-γ-amido-α-dimethylglutarsäurelactam* $CH_2\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)(NH)CO_2H\\|\\C(CH_3)_2CO\end{matrix}\right.$ schmilzt wasserfrei bei 174° und entsteht beim Kochen des Salzsäureadditionsproductes von Mesityloxyd mit Cyankalium und Alkohol (s. Mesitonsäure S. 375). Durch Oxydation mit MnO_4K in saurer Lösung geht sie in uns. Dimethylsuccinimid über (B. **14**, 1074).

Terpenylsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2.CHCO_2H\\ \vdots \quad\quad \vdots\\ O.CO\,.\,CH_2\end{matrix}$ schmilzt wasserfrei bei 90°, entsteht aus Terpentinöl und verschiedenen Terpenen durch Oxydation mit $Cr_2O_7K_2$ und SO_4H_2 (B. **18**, 3207). Bei der Destillation zerfällt sie in Teracrylsäure (S. 280) und CO_2 (A. **208**, 72; **256**, 110; **259**, 321).

B. Oxyolefin-dicarbonsäuren.

Aethoxymethylenmalonsäureester $C_2H_5OCH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 280°, (B. **26**, 2731, vgl. S. 312, 356).

Aconsäure $\begin{array}{l}CH{=}C.CO_2H\\ O.CO.CH_2\end{array}$, Schmp. 164⁰, entsteht durch Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit Wasser (A. Spl. **1**, 347; A. **216**, 91).

Mucolactonsäure $\begin{array}{l}CH{=}C.CH_2CO_2H\\ O.CO.CH_2\end{array}$, Schmp. 122—125⁰ entsteht aus Dibromadipinsäure $CO_2H.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$, dem Additionsproduct von Brom an Hydromuconsäure (S. 458) beim Erwärmen mit Silberoxyd.

β-Amidoglutaconsäureester $CO_2C_2H_5.CH{=}C(NH_2)CH_2.CO_2C_2H_5$, Sdep. 157—158⁰ (12 mm). **Glutazin**, **β-Amidoglutaconsäureimid** $NH_2.C\langle{}^{CH.CO}_{CH_2.CO}\rangle NH$ schmilzt bei 300⁰ unt. Zers. (vgl. Acetondicarbonsäureester S. 486).

Lactame von γ-Amidoolefindicarbonsäuren entstehen durch Einwirkung von NH_3 und primären Aminen auf Acetbernsteinsäureester (A. **260**, 137):

$$\begin{array}{l}CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l}CH_3.C{=}C.CO_2C_2H_5\\ NH_2\ \ CH_2CO.OC_2H_5\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_3.C{=}C.CO_2C_2H_5\\ NH\ \ CH_2CO\end{array}$$

Lactame von δ-Amidoolefindicarbonsäuren entstehen aus α-Acetylglutarsäureester mit NH_3 und prim. Aminen (B. **24**, R. 661).

C. Oxydiolefin-dicarbonsäuren.

Cumalinsäure $\begin{array}{l}CH{=}C.CO_2H\\ O.CO.CH{=}CH\end{array}$ schmilzt unter Zers. bei 206⁰ und ist isomer mit der Komansäure (s. d.). Sie entsteht aus Aepfelsäure beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 oder $ZnCl_2$. Als Zwischenproduct entsteht Oxymethylenessigsäure $HO.CH{=}CH.CO_2H$ (S. 356), durch deren Condensation die Cumalinsäure sich bildet (A. **264**, 269), denn die Cumalinsäure entsteht auch aus Oxymethylenessigester mit SO_4H_2 (A. **264**, 269). Mit überschüssigen Alkalien bildet sie gleich der Chelidonsäure und Mekonsäure gelb gefärbte Salze. Durch Kochen mit conc. Barytwasser zerfällt die Cumalinsäure in Glutaconsäure (S. 457) und Ameisensäure, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in CO_2 und Crotonaldehyd (S. 205). Mit NH_3 liefert sie das entsprechende δ-Lactam, die sog. *β-Oxynicotinsäure*, mit einer verdünnten Hydrazinlösung liefert sie Pyrazolon $\begin{array}{l}CH.CH_2\\ N{-}NH\end{array}\rangle CO$ (S. 362) (B. **27**, 791). **Oxymethylenglutaconsäure** $HO.CH{=}C.(CO_2H).CH{=}CH.CO_2H$ würde die Oxysäure sein, als deren δ-Lacton die Cumalinsäure zu betrachten ist. Die freie Säure ist nicht bekannt, aber der **Oxymethylenglutaconsäure-trimethylester** $CH_3O.CH{=}C(CO_2CH_3).CH{=}CH.CO_2CH_3$, Schmp. 62⁰, entsteht, wenn man Cumalinsäure mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt (A. **273**, 164).

Isodehydracetsäure, *Dimethylcumalinsäure* $\begin{array}{l}C(CH_3){=}CCO_2H\\ O.COCH{=}C\ CH_3\end{array}$ Schmp. 155⁰, ist mit der Dehydracetsäure (S. 501) isomer. Sie entsteht 1) durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf Acetessigester. 2) Aus β-Chlorisocrotonsäureester und Natriumacetessigester (A. **259**, 179). Sie zerfällt bei 200 bis 205⁰ in CO_2 und *Mesitenlacton*. **Methylester**, Schmp. 67—67,5⁰, Sdep. 167⁰ (14 mm). **Aethylester**, Sdep. 166⁰ (12 mm). Der Aethylester addirt NH_3 und liefert ein Ammoniumsalz, das in gewisser Hinsicht dem carbaminsauren Ammonium $\begin{array}{l}NH_4O\\ NH_2\end{array}\rangle C{=}O$ ähnlich constituirt ist:

$$\begin{array}{l}\qquad\quad O.C(CH_3){=}C.CO_2C_2H_5\\ {}^{NH_4O}_{NH_2}\rangle C.CH{=}C.CH_3\end{array}$$

Der Cumalinsäure und der Isodehydracetsäure entsprechen die bei-

den δ-Lactame: β-**Oxynicotinsäure** und β-**Oxy-dimethylnicotinsäure**. Der Aethylester der letzteren Verbindung, das sog. **Carboxaethylpseudolutidostyril**, Schmp. 137°, entsteht durch Einwirkung von NH_3 auf Isodehydracetsäureaethylester bei 100—140°. Dasselbe δ-Lactam wird durch Condensation von β-Amidocrotonsäureester (S. 357) erhalten (A. **259**, 172)

12. Ketondicarbonsäuren.

Zweibasische Carbonsäuren, die ausser den Carboxylgruppen noch eine Ketongruppe enthalten, werden synthetisch hauptsächlich nach folgenden Methoden gewonnen:

1) Durch Einführung von Säureradicalen in Malonsäureester.
2) Durch Einführung der Reste von Säureestern in Acetessigester.
3) Durch Condensation von Oxalsäureester mit Fettsäureestern.

Eingehender werden diese Bildungsweisen bei den einzelnen Gruppen der Monoketoncarbonsäuren besprochen. Für die Eintheilung ist wiederum die Stellung beider Carboxylgruppen maassgebend: Ketomalonsäuregruppe, Ketobernsteinsäuregruppe, Ketoglutarsäuregruppe u. s. w.

Ketomalonsäuregruppe.

Mesoxalsäure, *Dioxymalonsre*, [*Propandioldisre*] $(HO)_2C(CO_2H)_2$ schmilzt bei 115° ohne Wasser zu verlieren. Man nimmt in ihr ähnlich wie in der *Glyoxylsäure* und der aus Wasser krystallisirten *Oxalsäure* an, dass sie das Wassermolecül nicht als Krystallwasser enthält, sondern, dass sich dasselbe unter Lösung der doppelten Kohlenstoffsauerstoffbindung an die CO Gruppe angelagert hat, wodurch 2 Hydroxylgruppen entstehen, daher der Name Dioxymalonsäure:

$(HO)_2C{-}OH$ $\vert$ $(HO)_2C{-}OH$	$(HO)_2CH$ $\vert$ $COOH$	CO_2H $\vert$ $(HO)_2C$ $\vert$ CO_2H
Orthooxalsäure	Glyoxylsäure	Mesoxalsäure.

Man kennt übrigens die Ester der Mesoxalsäure, die sich von beiden Formen ableiten, also die *Oxo-* und die *Dioxymalonsäureester*.

Die Mesoxalsäure entsteht 1) aus Alloxan (S. 491) oder Mesoxalylharnstoff, einem Oxydationsproduct der Harnsäure (S. 494) durch Kochen mit Barytwasser; 2) aus Dibrommalonsäure beim Kochen mit Barytwasser oder Silberoxyd; 3) aus Amidomalonsäure durch Oxydation mit Jod in KJ Lösung.

Die Mesoxalsäure krystallisirt in zerfliesslichen Prismen, sie spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und Glyoxylsäure (S. 359). In wässeriger Lösung zerfällt sie schon beim Eindampfen in CO und Oxalsäure. Die Ketonnatur der Mesoxalsäure tritt in der Fähigkeit sich mit Alkalidisulfiten zu verbinden und im Uebergang in die Tartronsäure (S. 472) bei der Reduction ihrer wässerigen Lösung hervor, sowie in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Salze: Das **Calciumsalz** $C(OH)_2(CO_2)_2Ca$ und das **Baryumsalz** $C(OH)_2(CO_2)_2Ba$ sind schwer lösliche krystallinische Pulver. **Ammoniumsalz** $C(OH)_2(CO_2NH_4)_2$. **Silbersalz** $C(OH)_2(CO_2Ag)_2$ zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in freie Mesoxalsäure, oxalsaures Silber, Ag und CO_2.

Ester: Von der Mesoxalsäure leiten sich zwei Reihen von Estern ab: die wasserfreien oder **Oxomalonsäureester** $CO(CO_2R')_2$ und die **Dioxymalonsäureester** $C(OH)_2(CO_2R')_2$. Die wasserfreien Oxomalonsäureester entstehen durch Destillation des Einwirkungsproductes von Brom auf Acettartronsäureester und durch Destillation der Dioxymalonsäureester unter vermindertem Druck. Die Oxomalonsäureester ziehen begierig Wasser an, um in die entsprechenden Dioxymalonsäureester überzugehen. Die beiden Verbindungen verhalten sich zueinander wie Chloral und Chloralhydrat:

$CCl_3.CHO$ Chloral $\xrightarrow{H_2O}$ $CCl_3.CH(OH)_2$ Chloralhydrat

$CO.(CO_2C_2H_5)_2$ Oxomalonsäureester $\xrightarrow{H_2O}$ $C(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$ Dioxymalonsreester.

Oxomalonsäureaethylester $CO(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 100—101° (14 mm), spec. Gew. 1,1358 (16°) besitzt eine hellgrünlich gelbe Farbe und stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die schwach aber nicht unangenehm riecht (B. **25**, 3614).

Dioxymalonsäureaethylester $C(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 57°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (B. **24**, 3000). **Diacetdioxymalonsäureester** $(CH_3CO.O)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 145°.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Mesoxalsäure. Isonitrosomalonsäure, *Oximidomesoxalsäure* $HO.N{=}C(CO_2H)_2$, schmilzt bei 126° unter Zersetzung in CNH, CO_2 und H_2O, sie entsteht durch Einwirkung von NH_2OH auf Mesoxalsäure und aus *Violursäure* (S. 492) (B. **16**, 608, 1621), sowie aus ihrem Aethylester $HO.N{=}C(CO_2C_2H_5)_2$, dem Reactionsproduct von salpetriger Säure auf Natriummalonsäureester.

Phenylhydrazidomesoxalsäure $C_6H_5NH.N{:}C(CO_2H)_2$ schmilzt bei 163 bis 164° unter Zersetzung. Sie entsteht 1) aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin, 2) aus ihrem Aethylester durch Verseifen. **Phenylhydrazidomesoxalaethylestersäure** $C_6H_5NH.N{=}C{<}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2H}$, Schmp. 115°. **Phenylhydrazidomesoxalsäureaethylester** $C_6H_5NH.N{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht sowohl aus Mesoxalsäureester mit Phenylhydrazin als aus Natriummalonsäureester mit Diazobenzolchlorid (B. **24**, 866, 1241; **25**, 3183).

Cyanoximidoessigsäure $CN.C{:}N(OH).CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 129° unter Aufschäumen. Sie entsteht durch Natronlauge aus der iso-

meren *Furazancarbonsäure* $O\langle{N=C.CO_2H \atop N=CH}$ (S. 470), sowie bei der Einwirkung von $NH_2OH.HCl$ auf Dioxyweinsäure (S. 508) in saurer Lösung neben β-Dioximidobernsteinsäure (B. **24**, 1988). **Cyanoximidoessigester** $CN.C:N(OH)CO_2C_2H_5$, Schmp. 127—128°, aus Natriumcyanessigester (S. 432) mit Amylnitrit (B. **24**, R. 595).

Mesoxalsäureamidabkömmlinge sind durch Addition von $COCl_2$ an Phenyl- und Toluylisocyanid erhalten worden, aus Phenylisocyanid: **Mesoxanilidimidchlorid** $CO.[C(Cl){=}NC_6H_5]_2$, Sdep. 145—152° (15—20 mm) (A. **270**, 286).

Acetylmalonsäure $CH_3.CO.CH(CO_2H)_2$. Ihr Aethylester entsteht aus Natriumacetessigester durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester (S. 381) (B. **22**, 2617; **21**, 3567) und bildet eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 120° (17 mm) siedet. Zerfällt beim Verseifen mit Alkalien in CO_2, Aceton und Essigsäure.

Acetylcyanessigester $CH_3.CO.CH(CN)CO_2C_2H_5$, Schmp. 26°, Sdep. 119° (15—20 mm), aus Natriumcyanessigester mit Acetylchlorid. **Propionylcyanessigester**, Sdep. 155—165° (50 mm) (B. **21**, R. 187, 354; **22**, R. 407).

Ketobernsteinsäuregruppe.

Oxalessigsäure, *Oxobernsteinsäure* [*Butanondisäure*] $\begin{matrix}COCO_2H\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$

Die freie Säure ist nicht beständig, ihr Aethylester, Sdep. 131 bis 132° (24mm) und Methylester, Schmp. 74—76°, Sdep. 137° (39mm) (A. **277**, 375) entstehen aus den entsprechenden Oxalsäureestern und Essigestern (S. 368) mittelst Natriumalkoholat (W. Wislicenus), ferner aus Acetylendicarbonsäureester (S. 458) durch Addition von Wasser beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Mit Alkalien gekocht, erleidet der Aethylester die „*Säurespaltung*“ in Oxalsäure, Essigsäure und Alkohol; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet er die „*Ketonspaltung*“ in CO_2 und Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ (S. 363). Durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck geht er unter Verlust von CO in Malonsäureester über: „*Kohlenoxydspaltung*“; als Nebenproduct entsteht Brenztraubensäureester (B. **27**, 792, 801):

$CO_2C_2H_5.CO \vdots CH_2CO_2C_2H_5$ Säurespaltung,

$CO_2C_2H_5.CO.CH_2 \vdots CO_2C_2H_5$ Ketonspaltung,

$CO_2C_2H_5 \vdots CO \vdots CH_2CO_2C_2H_5$ Kohlenoxydspaltung.

Durch Reduction geht er in den Ester der inactiven Aepfelsäure über (B. **24**, 3416).

Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Esters tiefroth gefärbt. Ebenso wie mit Essigester condensirt sich Oxalester mit Acetonitril (B. **25**, R. 175) und mit Acetanilid (B. **24**, 1245). Der Oxalessigester ist zugleich α- und β-Ketonsäureester (S. 362).

Methyloxalessigester $CO_2C_2H_5.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ entsteht aus Oxalester und Propionsäureester. **Methyloxalessigsäureanil** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CO}{CH_3CH.CO}\!>\!NC_6H_5$, Schmp. 191—192⁰, entsteht aus Oxalester und Propionanilid (B. **24**, 1256).

Aethyloxalessigester $CO_2C_2H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ (B. **20**, 3394).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxalessigsäure (B. **24**, 1198). Oxime: β-**Oximidobernsteinaethylestersäure**, Schmp. 54⁰, aus dem Oxim des Oxalessigesters, und α-**Oximidobernsteinaethylestersäure**, Schmp. 107⁰, aus dem Diisonitrososuccinylobernsteinsäureester mit Wasser erhalten, liefern beim Erhitzen mit Wasser CO_2 und α-**Oximidopropionsäureester** $CH_3C{:}N(OH)CO_2C_2H_5$. Beiden Estersäuren gibt man daher die Structurformel: $CO_2H.CH_2C{:}N(OH)CO_2C_2H_5$ und nimmt an, dass sie stereoisomer sind (B. **24**, 1204). **Oximidobernsteinsäureester** $CO_2C_2H_5.C{:}N(OH).CH_2CO_2C_2H_5$, farbloses Oel (B. **21**, R. 351). Vgl. *Asparaginsäure* und *Asparagine* S. 475, 478.

Die Einwirkungsproducte von Hydrazin und Phenylhydrazin auf Oxalessigester bilden leicht *Lactazame* (S. 357) oder Pyrazolonderivate (A. **246**, 320; B. **25**, 3442), z. B.:

$$\begin{array}{l} CO.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_2NH_2} \begin{array}{l} NH.N{=}C.CO_2C_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CO{-}{-}CH_2 \end{array}$$

Pyrazoloncarbonsäureester.

Der Phenylhydrazon-Oxalessigester entsteht auch aus Acetylendicarbonsäureester mit Phenylhydrazin (B. **26**, 1721). Die Pyrazoloncarbonsäure liefert beim Erhitzen ihres Calciumsalzes: Pyrazolon (S. 362).

Oximido-cyanbrenztraubensäureester $CN.CH_2.C{=}N(OH).CO_2C_2H_5$, Schmp. 104⁰ (B. **26**, R. 375).

Acetbernsteinsäureester und Alkylacetbernsteinsäureester entstehen aus Natriumacetessigester und Monalkylacetessigester mit α-Monohalogenfettsäureestern.

Acetbernsteinsäureester $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CO.CHCO_2C_2H_5}{CH_2CO_2C_2H_5}$, Sdep. 254—260⁰, aus Acetessigester und Chloressigester. Der Wasserstoff der CH Gruppe kann durch Alkyle ersetzt werden, z. B. durch Methyl: α-**Methylacetbernsteinsäureester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3COC(CH_3).CO_2C_2H_5}{CH_2CO_2C_2H_5}$, Sdep. 263⁰, entsteht auch aus Natrium-methylacetessigester und Chloressigester; β-**Methylacetbernsteinsäureester** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CO.CHCO_2C_2H_5}{CH_3CHCO_2C_2H_5}$, Sdep. 263⁰, entsteht aus Acetessigester und α-Brompropionsäureester.

Durch Säurespaltung zerfallen die Acetbernsteinsäuren in Essigsäure und *Bernsteinsäure* oder *Alkylbernsteinsäuren* (S. 435, 436). Durch Ketonspaltung zerfallen die Acetbernsteinsäuren in CO_2 und γ-*Ketonsäuren* (S. 373). Ammoniak und primäre Amine wandeln die Acetbernsteinsäureester in γ-Amidodicarbonsäuren um, die leicht unter Alkoholabspaltung in γ-Lactame übergehen (A. **260**, 137).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht der Acetbernsteinsäureester unter Alkohol- und Kohlensäureabspaltung in *Isonitrosolaevulinsäure* über (vgl. Isonitrosoaceton S. 319):

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2C_2H_5}{CO_2HCH_2.CH.CO.CH_3} \xrightarrow[H_2O]{NO.OH} CO_2H.CH_2.C{=}N(OH).CO.CH_3.$$

Ketoglutarsäuregruppe.

Succinylameisenester, *α-Keto-* oder *α-Oxoglutarsäureester* $CO_2C_2H_5.CH_2CH_2CO.CO_2C_2H_5$, Sdep. 125—126° (16 mm), entsteht durch Condensation von Bernsteinsäureester und Ameisensäureester mit Natriumaethylat. Er wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Einwirkung von Hydrazin s. B. **26**, 2061. **Cyan-oximidobuttersäure** $CO_2H.CH_2CH_2.C{=}N(OH).CN$, Schmp. 87°, entsteht mit kalter Natronlauge aus *Furazanpropionsäure* (S. 470). Durch Kochen geht sie in die *α*-**Oximidoglutarsäure** $CO_2H.CH_2CH_2C{=}N(OH).CO_2H$, Schmp. 152°, über (A. **260**, 106).

Acetondicarbonsäure, *β-Keto-* oder *β-Oxoglutarsäure* $CO(CH_2.CO_2H)_2$, schmilzt gegen 130° unter Zerfall in CO_2 und Aceton. Sie wird durch Erwärmen von Citronensäure (S. 510) mit concentrirter Schwefelsäure erhalten (v. Pechmann, B. **17**, 2542; **18**, R. 468; A. **278**, 63).

Die Acetondicarbonsäure ist in Wasser und Aether leicht löslich. Die gleiche Zersetzung wie beim Erhitzen für sich, erleidet sie beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien. Durch Eisenchlorid wird ihre Lösung violett gefärbt. Durch Wasserstoff wird sie zu *β*-Oxyglutarsäure S. 480 reducirt.

Mit PCl_5 behandelt, geht die Acetondicarbonsäure in *β*-Chlorglutaconsäure $CO_2H.CH{:}CCl.CH_2CO_2H$ über. Mit NH_2OH entsteht die **Oximidoacetondicarbonsäure** $CO_2H.CH_2.C(NOH)CH_2CO_2H + H_2O$, Schmp. 53—54°, wasserfrei Schmp. 89° (B. **23**, 3762). Salpetrige Säure wandelt die Acetondicarbonsäure in Diisonitrosoaceton (S. 467) und CO_2 um (B. **19**, 2466; **21**, 2998). Durch Essigsäureanhydrid wird die Acetondicarbonsäure zu **Dehydracetcarbonsäure** $\begin{matrix}CH_3.COCH.CO.CCO_2H\\ CO.O.C.CH_3\end{matrix}$ (A. **273**, 186) condensirt.

Die Salze zerfallen allmählich in Aceton und Carbonate.

Ester: **Dimethylester**, Sdep. 128° (12 mm). **Diaethylester**, Sdep. 138° (12 mm) (B. **23**, 3762; **24**, 4095). In den Estern können die vier Wasserstoffatome der beiden CH_2 Gruppen schrittweise durch Alkyle ersetzt werden (B. **18**, 2289). Der Aethylester verbindet sich mit wässerigem Ammoniak zu *β*-**Oxyamidoglutaminsäureester** $NH_2CO.CH_2.C(OH)(NH_2).CH_2CO_2C_2H_5$, der sich zu Glutazin (S. 481) condensirt. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht der *β*-**Amidoglutaconsäureester** (B. **23**, 3762). NO_2H führt den Acetondicarbonsäureaethylester zunächst in die Oximidoverbindung $CO_2C_2H_5.C{:}N(OH).CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ und diese in **Oxyisoxazoldicarbonsäureester** $CO_2C_2H_5.C{=}(NO)C(OH){:}C.CO_2C_2H_5$ (B. **24**, 857) über. Mit rother rauchender Salpetersäure entsteht das Superoxyd $CO_2C_2H_5.C{:}N(O).CH_2C{:}N(O).CO_2C_2H_5$ (B. **26**, 997). Das Phenylhydrazon der Säure und des Esters bilden leicht das entsprechende *Lactazam*, einen *Pyrazolon*abkömmling $C_6H_5N{<}\begin{matrix}N{=}C{-}CH_2CO_2C_2H_5\\ CO{-}CH_2\end{matrix}$ (B. **24**, 3253).

Acetyl-n-glutarsäuren entstehen durch Einwirkung von *β*-Jodpropionsäureester auf die Natriumverbindungen von Acetessigester und der Alkylacetessigester: *α*-**Acetglutarsäureester** $\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CH_3CO.CH.CH_2CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$, Sdep. 271

bis 272°. **α-Aethyl-α-acetglutarsäureester** $CH_3CO.\overset{CO_2C_2H_5}{C}(C_2H_5).CH_2CH_2CO_2C_2H_5$ zersetzt sich bei der Destillation. Durch Abspaltung von CO_2 gehen die freien Säuren in die entsprechenden δ-Ketoncarbonsäuren (S. 376) über (A. **268**, 113).

Acetondiessigsäure, *Hydrochelidonsäure* $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2CH_2CO_2H}{CH_2CH_2CO_2H}$ oder **Laevulinessigsäure** $HOC\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2.COO}{CH_2CH_2.CO_2H}$ bildet durch Austritt von Wasser das γ-Dilacton $C\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CH_2.COO}{CH_2.CH_2.COO}$. Dasselbe entsteht durch längeres Kochen von Bernsteinsäure: $2C_4H_6O_4 = C_7H_8O_4 + CO_2 + 2H_2O$; es schmilzt bei 75° und destillirt unter vermindertem Druck unzersetzt. Durch Kochen mit Wasser, schneller durch Einwirkung von Alkalien geht das Dilacton durch Aufnahme von Wasser in Acetondiessigsäure über, die mit der durch Reduction von Chelidonsäure entstehenden Hydrochelidonsäure und der durch Einwirkung von HCl auf Furfuracrylsäure (B. **24**, 143) entstehenden sog. Propionondicarbonsäure identisch ist. Die Säure schmilzt bei 143° und wird durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wieder in das γ-Dilacton verwandelt. Mit Hydroxylamin bildet sie das Oxim $C(N.OH)(C_2H_4.CO_2H)_2$, das bei 129° unt. Zers. schmilzt; ihr Phenylhydrazon $C(N_2H.C_6H_5)(C_2H_4.CO_2H)_2$ schmilzt bei 107° (A. **267**, 48).

Phoronsäure $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C(CH_3)_2CO_2H}{CH_2.C(CH_3)_2CO_2H}$ (?) Schmp. 184°, entsteht aus dem Disalzsäureadditionsproduct des Phorons (S. 217) durch aufeinander folgende Behandlung mit Cyankalium und Salzsäure (B. **26**, 1173). Das entsprechende γ-Dilacton schmilzt bei 134° (A. **247**, 110).

Die Harnsäuregruppe.

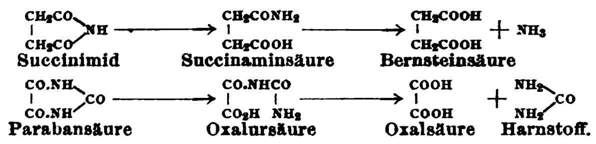
Die Harnsäure ist eine Verbindung von zwei cyclisch mit einem Kern von drei Kohlenstoffatomen vereinigten Harnstoffresten:

$$\begin{array}{l} NH_C_NH\diagdown \\ \dot{C}O\ \ddot{C}_NH\diagup CO. \\ \dot{N}H_\dot{C}O \end{array}$$

Durch Oxydation derselben ist man zuerst mit sog. Ureïden von zwei Dicarbonsäuren: der Oxalsäure und der Mesoxalsäure bekannt geworden. Unter dem Ureïd (S. 392) einer Dicarbonsäure versteht man die Verbindung der Säureradicale mit dem Reste: NH.CO.NH, z. B. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_NH}{\dot{C}O_NH}\!>\!CO$ = Ureïd der Oxalsäure, Oxalylharnstoff, Parabansäure.

Sie sind mit den Imiden zweibasischer Säuren, dem Succinimid (S. 440) und dem Phtalimid nahe verwandt und man kann z. B. die Parabansäure auffassen als gemischtes cyclisches Imid der Oxalsäure und der Kohlensäure. Wie die Imide, haben sie den Charakter einer Säure und bilden Salze, indem der Imidwasserstoff durch Metalle ersetzt wird. Wie die Imide zweibasischer Säuren

durch Alkalien und Erdalkalien in aminsaure Salze und diese unter Abspaltung von NH_3 in dicarbonsaure Salze verwandelt werden, so wird unter denselben Bedingungen der Ureïdring zunächst gesprengt, es entsteht eine sog. Ursäure, die schliesslich in die Generatoren in Harnstoff und die zweibasische Säure zerfällt:



Im Zusammenhang mit den Ureïden und Ursäuren von Dicarbonsäuren und ihren Umwandlungsproducten, sowie den entsprechenden Guaneïden (S. 403), sollen die Harnstoffabkömmlinge von Aldehydo- und Ketoncarbonsäuren, von der Glyoxalsäure und der Acetessigsäure besprochen werden: das Allantoïn und das Methyluracil. Das Allantoïn ist ebenfalls aus Harnsäure darstellbar und das Methyluracil bildet das Ausgangsmaterial zur Synthese der Harnsäure.

Mit der Harnsäure sind folgende Verbindungen verwandt: Xanthin, Theobromin, Theïn und Guanin, Hypoxanthin, Adenin und Carnin.

Ureïde oder Carbamide der Aldehyd- und Ketonmonocarbonsäuren.

Diese Verbindungen schliessen sich an die früher abgehandelten Ureïde der Oxysäuren an, an das Hydantoïn und die Hydantoïnsäure (S. 392).

Glyoxylharnstoff und *Allantursre*: $\begin{matrix}HO.CH.NH \\ | \\ CO.NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (?) u. $\begin{matrix}H.CO \quad NH_2 \\ | \\ CO-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (?), sowie **Allantoïn** $CO\!<\!\begin{matrix}NH-CH-NH \\ \quad | \\ NH_2 \quad CO-NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ sind Ureïde der Glyoxylsäure (S. 358). Das Allantoïn kommt im Harne saugender Kälber, in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im menschlichen Harn nach dem Genuss von Gerbsäure vor. Künstlich entsteht es beim Erhitzen von Glyoxalsäure wie auch von Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$ mit Harnstoff auf 100^0. Man gewinnt das Allantoïn durch Oxydation von Harnsäure (S. 494) mittelst PbO_2 und MnO_2, rothem Blutlaugensalz oder mit alkalischer Chamäleonlösung (B. 7, 227). Das Allantoïn krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es reagirt neutral, löst sich aber in Alkalien zu Salzen. Bei der Reduction geht es in *Glycoluril* oder Acetylendiharnstoff über (S. 392).

Die Allantursäure ist eine zerfliessliche, in Alkohol unlösliche, amorphe Masse, die aus Allantoïn beim Erwärmen mit Salpetersäure und durch Oxydation von *Hydantoïn* (S. 393) entsteht. Glyoxylharnstoff, dicke, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, ist ein Spaltungsproduct der *Oxonsäure* $C_4H_5N_3O_4$, welche bei der Oxydation von Harnsäure erhalten wird (A. **175**, 234).

Pyruvil $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH-C(CH_3)-NH\diagdown \\ \diagdown NH_2\ \ CO\ —\ NH\diagup\end{smallmatrix}CO$ (?) entsteht durch Erhitzen von Brenztraubensäure und Harnstoff.

Methyluracil $CH\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup C(CH_3).NH\diagdown \\ \diagdown CO\ —\ NH\diagup\end{smallmatrix}CO$ entsteht durch Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigester. Es ist das Ausgangsmaterial zur Synthese der Harnsäure. Um es in Harnsäure überzuführen, wird es zunächst in Abkömmlinge des hypothetischen Uracils $CH\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup CH-NH\diagdown \\ \diagdown CO-NH\diagup\end{smallmatrix}CO$ umgewandelt. Vgl. Aufbau der Harnsäure S. 495. (A. **251**, 235.)

Ureïde oder Carbamide von Dicarbonsäuren.

Die wichtigsten hierher gehörigen Ureïde sind, wie oben bereits erwähnt, die Parabansäure und das Alloxan, welche bei der Oxydation der Harnsäure mit Salpetersäure zuerst erhalten wurden. Durch gemässigte Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien werden diese cyclischen Ureïde durch Hydrolyse in sog. Ursäuren und bei durchgreifender Behandlung mit Alkalien in Harnstoff und Dicarbonsäuren zerlegt, z. B.:

$$\begin{matrix}CO-NH\diagdown \\ |\qquad\quad CO \\ CO-NH\diagup\end{matrix} \xrightarrow[Ba(OH)_2]{H_2O} \begin{matrix}CO_2H\quad NH_2\diagdown \\ |\qquad\qquad\quad CO \\ CO\ —\ NH\diagup\end{matrix} \xrightarrow[(KOH)]{H_2O} \begin{matrix}CO_2H \\ | \\ CO_2H\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2\diagdown \\ CO \\ NH_2\diagup\end{matrix}$$

Oxalylharnstoff, Parabansäure — Oxalursäure — Oxalsre. — Carbamid, Harnstoff.

Parabansäure, Oxalylharnstoff $CO\begin{smallmatrix}\diagup NHCO \\ \diagdown NHCO\end{smallmatrix}$, entsteht aus Harnsäure und Alloxan bei der Behandlung mit gewöhnlicher Salpetersäure (A. **172**, 74), sowie synthetisch durch Einwirkung von $POCl_3$ auf Harnstoff und Oxalsäure. Die Parabansäure ist in Aether unlöslich, aber löslich in Wasser und Alkohol.

Die Salze der Parabansäure werden durch Wasser leicht in oxalursaure Salze umgewandelt. Das Silbersalz $C_3N_2O_3Ag_2$ ist ein krystallinischer Niederschlag.

Methylparabansäure $C_3H(CH_3)N_2O_3$, Schmp. 149,5⁰, wird aus Methylharnsäure, Methylalloxan und Theobromin durch Oxydation erhalten. Sie ist auch in Aether löslich.

Dimethylparabansäure, *Cholestrophan* $C_3(CH_3)_2N_2O_3$, Schmp. 145^0, Sdep. 276^0, wird aus Theïn durch Oxydation und aus parabansaurem Silber durch Jodmethyl erhalten.

Oxalursäure $NH_2.CO.NHCO.CO_2H$, wird durch Einwirkung von Brom auf Parabansäure erhalten. Sie bildet ein schwerlösliches krystallinisches Pulver. Beim Kochen mit Alkalien oder Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure; beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 200^0 wird sie wieder in Parabansäure übergeführt.

Abkömmlinge der Oxalursäure. Das **Ammoniumsalz** $C_3H_3N_2O_4.NH_4$ und das **Silbersalz** $C_3H_3N_2O_4Ag$ krystallisiren in glänzenden Nadeln. Der **Aethylester** $NH_2.CO.NH.CO.CO.OC_2H_5$, Schmp. 177^0, wird aus dem Silbersalz mit JC_2H_5 und synthetisch aus Harnstoff und Aethyloxalsäure-

chlorid erhalten. **Oxaluramid, Oxalan** $NH_2CO.NHCOCONH_2$ entsteht aus Oxalursäureester mit NH_3 und beim Schmelzen von Harnstoff mit Oxaminsäureester.

Oxalylguanidin $HN:C\langle{}^{NHCO}_{NHCO}\rangle$ aus Oxalester und Guanidin (B. **26**, 2552; **27**, R. 164).

Malonylharnstoff, *Barbitursäure* $CO\langle{}^{NHCO}_{NHCO}\rangle CH_2$ entsteht aus Alloxantin (S. 492) beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und aus Dibrombarbitursäure durch Einwirkung von Natriumamalgam. Synthetisch wird er durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit $POCl_3$ auf 100^0 gebildet. Er krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. H_2O in grossen Prismen und wird beim Kochen mit Alkalien in Malonsäure und Harnstoff gespalten.

Im Malonylharnstoff kann ähnlich wie in der Malonsäure der Wasserstoff der Gruppe CH_2 leicht durch Brom, NO_2 und die Isonitrosogruppe ersetzt werden. Auch in seinen Salzen sind die Metalle an Kohlenstoff gebunden und können durch Alkyle vertreten werden (B. **14**, 1643; **15**, 2846).

Fügt man zu der Lösung von Barbitursäure in Ammoniak Silbernitrat, so wird das Silbersalz $C_4H_2Ag_2N_2O_3$ als weisser Niederschlag gefällt, aus welchem mittelst Methyljodid **α-Dimethylbarbitursäure** $CO\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle C(CH_3)_2$ gebildet wird. Letztere krystallisirt in glänzenden Blättchen, schmilzt noch nicht bei 200^0 und sublimirt leicht. Beim Kochen mit Alkalien wird sie in CO_2, NH_3 und Dimethylmalonsäure zerlegt. Die mit ihr isomere **β-Dimethylbarbitursäure** $CO\langle{}^{N(CH_3).CO}_{N(CH_3).CO}\rangle CH_2$ entsteht aus Malonsäure und Dimethylharnstoff mittelst $POCl_3$ und schmilzt bei 123^0.

Malonylguanidin $NH{=}C\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CH_2$, aus Malonsäureester und Guanidin (B. **26**, 2553), liefert analoge Abkömmlinge wie der Malonylharnstoff.

Tartronylharnstoff, *Dialursäure* $CO\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CHOH$ entsteht durch Reduction von Mesoxalylharnstoff (Alloxan) mit Zink und Salzsäure, und von Dibrombarbitursäure mit H_2S. Fügt man zu der wässerigen Lösung von Alloxan etwas CNH Säure und Kaliumcarbonat, so scheidet sich dialursaures Kalium ab, während oxalursaures Kalium gelöst bleibt:

$$2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = \underset{\text{Dialurs. Salz}}{C_4H_3KN_2O_4} + \underset{\text{Oxalurs. Salz.}}{C_3H_3KN_2O_4} + CO_2$$

Die Dialursäure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, reagirt stark sauer und bildet Salze mit 1 oder 2 Aeq. der Metalle. An der Luft färbt sie sich roth, absorbirt Sauerstoff und geht in Alloxantin über:

$$2C_4H_4N_2O_4 + O = C_8H_4N_4O_7 + 2H_2O.$$

Nitrobarbitursäure, *Dilitursäure* $CO\langle{}^{NHCO}_{NHCO}\rangle CH.NO_2$ entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Barbitursäure und durch Oxydation von Violursäure (B. **16**, 1135). Sie krystallisirt mit $3H_2O$ und vermag 3 Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen.

Amidobarbitursäure, *Uramil*, *Dialuramid*, *Murexan* $CO\langle{}^{NH.CO}_{NH.CO}\rangle CHNH_2$ entsteht durch Reduction von Nitro- und Isonitroso-barbitursäure mit HJ Säure, durch Kochen von Thionursäure mit Wasser, und wird aus Alloxantin beim Kochen mit Salmiaklösung gewonnen. Das Alloxan bleibt in Lösung, während Uramil sich abscheidet. Es löst sich wenig in heissem Wasser und krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln,

die sich an der Luft roth färben. Beim Kochen der Lösung mit Ammoniak entsteht Murexid (S. 493). Durch Salpetersäure wird Uramil in Alloxan verwandelt.

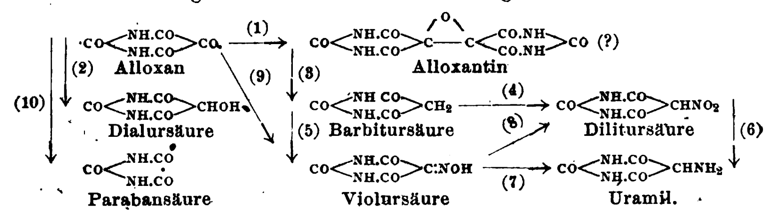
Pseudoharnsäure $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{NH.CO}>CHNHCONH_2$. Das Ammoniumsalz dieser mit der Harnsäure isomeren Verbindung entsteht aus Uramil und Harnstoff bei 180°, das Kaliumsalz aus Uramil oder aus Murexid mit Kaliumcyanat.

Alloxan, *Mesoxalylharnstoff* $CO<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO}{NH.CO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}+3H_2O$ entsteht durch gemässigte Oxydation von Harnsäure oder Alloxantin mit Salpetersäure, Chlor oder Brom.

Das Alloxan krystallisirt aus warmem Wasser mit 4 Mol. H_2O in grossen glänzenden rhombischen Prismen, die an der Luft unter Abscheidung von $3H_2O$ verwittern; das letzte Mol. Wasser ist, ähnlich wie in der Mesoxalsäure, fester gebunden (vgl. S. 482) und entweicht erst bei 150°.

Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt stark sauer und besitzt einen unangenehmen Geschmack. Die Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth. Eisenoxydulsalze färben die Lösung tief indigoblau. Fügt man zur wässerigen Lösung etwas CNH Säure und Ammoniak, so zerfällt das Alloxan in CO_2, Dialursäure und Oxaluramid (S. 490), das sich als weisser Niederschlag abscheidet (Reaction auf Alloxan).

Das Alloxan bildet den Ausgangspunkt für die Gewinnung zahlreicher Umwandlungsproducte (Baeyer, A. **127**, 1, 199; **130**, 129), die theilweise vor dem Alloxan zu erwähnen waren, theilweise im Anschluss an dasselbe abzuhandeln sind. Diese genetischen Beziehungen werden durch das nachfolgende Schema zum Ausdruck gebracht:



(1) Durch Reductionsmittel, wie HJ Säure ($SnCl_2$, H_2S, Zn und HCl Säure) wird das Alloxan in der Kälte in *Alloxantin* (S. 492), (2) beim Erwärmen in *Dialursäure* (S. 490) übergeführt. (3) Alloxantin geht beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 in *Barbitursäure* (S. 490), (4) diese mit rauchender Salpetersäure in *Dilitursäure* (S. 490), (5) mit Kaliumnitrit in *Violursäure* (S. 492) über. (6) (7) Durch Reduction von Dilitursäure und Violursäure entsteht *Uramil* (S. 490). (8) Durch Oxydation von Violursäure wird Dilitursäure erhalten. (9) Aus Alloxan bildet sich mit NH_2OH sein Oxim, die Violursäure. (10) Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Alloxan zu *Parabansäure* (S. 489) und CO_2 oxydirt.

Mit den primären Alkalisulfiten vereinigt sich Alloxan, ähnlich der Mesoxalsäure, zu krystallinischen Verbindungen, wie $C_4H_2N_2O_4$, $SO_3KH + H_2O$. Das reine Alloxan hält sich unverändert, bei Gegenwart von wenig

Salpetersäure aber wird es in Alloxantin verwandelt. Durch Alkalien, Kalk oder Barytwasser wird es schon in der Kälte in Alloxansäure übergeführt. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählich, schneller beim Kochen, in Alloxantin, Parabansäure und CO_2. Ueber die Einwirkung von o-Diaminen auf Alloxan vgl. B. **26**, 540, von Pyrazolonderivaten s. A. **255**, 230.

Dibrombarbitursäure $CO<^{NHCO}_{NHCO}>CBr_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf Barbitursäure, auf Nitro-, Amido- und Isonitrosobarbitursäure.

Isonitrosobarbitursäure, *Violursäure* $CO<^{NHCO}_{NHCO}>C{=}NOH$, das Oxim des Alloxans, das erste „Ketoxim", das bekannt wurde, entsteht sowohl aus Barbitursäure mit Kaliumnitrit, als aus Alloxan mit Hydroxylamin. Die Violursäure bildet mit Metallen blau-, violett- und gelbgefärbte Salze. Sie zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Harnstoff und Isonitrosomalonsäure (S. 483).

Alloxanphenylhydrazon schmilzt unter Zers. bei 295—300° (B. **24**, 4140).

Thionursäure $CO<^{NHCO}_{NHCO}>C<^{NH_2}_{SO_3H}$, Sulfamidobarbitursäure, entsteht aus Isonitrosobarbitursäure und aus Alloxan beim Erwärmen mit Ammoniumsulfit.

Methylalloxan $CO<^{N(CH_3)-CO}_{NH\text{———}CO}>CO$ entsteht durch Oxydation von Methylharnsäure. **Dimethylalloxan** $CO<^{N(CH_3).CO}_{N(CH_3).CO}>CO$ wird durch Einwirkung von ClO_3K und HCl Säure auf Theïn und durch Oxydation von Tetramethylalloxantin erhalten. Durch Kochen mit Salpetersäure liefern sie Methyl- und Dimethylparabansäure.

Alloxansäure $NH_2.CO.NH.CO.CO.CO_2H$. Das Baryumsalz $C_4H_2N_2O_5Ba + 4H_2O$ entsteht durch Einwirkung von warmem Barytwasser auf Alloxan. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewinnt man aus dem Baryumsalz die freie Alloxansäure, eine strahlig krystallinische, leicht lösliche Masse. Sie stellt eine zweibasische Säure dar, indem der Wasserstoff sowohl der Carboxyl- als auch der Imidgruppe durch Metalle ersetzbar ist. Beim Kochen der Salze mit Wasser zerfallen sie in Harnstoff und Salze der Mesoxalsäure (S. 482).

Diureïde. Aus den Ureïden: Parabansäure, Alloxan und Dimethylalloxan entstehen bei der Reduction durch Vereinigung je zweier Molecüle dieser Verbindungen die Diureïde: Oxalantin, Alloxantin und Amalinsäure, die wahrscheinlich zu den einfachen Ureïden in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie Tetramethylenoxyd (S. 295), das Anhydrid des Pinakons, zu Aceton.

Oxalantin, *Leucotursäure* $C_6H_6N_4O_6$ entsteht aus Parabansäure durch Reduction.

Alloxantin $CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C\overset{O}{\text{—}}C<^{CO.NH}_{CO.NH}>CO + 3H_2O$ (?) entsteht 1) aus Alloxan durch Reduction mit $SnCl_2$, Zink und Salzsäure oder H_2S; 2) durch Vereinigung von Alloxan mit Dialursäure; 3) aus Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure (A. **147**, 367). Es krystallisirt aus heissem Wasser mit $3H_2O$ in kleinen harten Prismen und färbt sich in ammoniakhaltiger Luft roth. Die Lösung reagirt sauer, wird durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau gefärbt und giebt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der beim Kochen in ein Gemenge der Baryumsalze von Alloxansäure und Dialursäure verwandelt wird. Kocht man Alloxantin mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in das Ammoniumsalz der Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6 + 2H_2O$ über.

Tetramethylalloxantin, *Amalinsäure* $C_8(CH_3)_4N_4O_7$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chlorwasser auf Theïn, oder leichter durch Reduction von Dimethylalloxan (S. 492) mittelst Schwefelwasserstoff (A. **215**, 258). Sein Verhalten gleicht dem des Alloxans.

Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen durch Mineralsäuren sogleich in Alloxan und Uramil zerfällt. Ihr Ammoniumsalz $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ stellt das als Farbstoff angewandte **Murexid** dar. Dasselbe entsteht: 1) beim Erhitzen von Alloxantin auf 100° in Ammoniakgas; 2) beim Mengen ammoniakalischer Lösungen von Alloxan und Uramil; 3) beim Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Uebergiessen des Rückstandes mit Ammoniak (Murexidreaction).

Das Murexid krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in vierseitigen Tafeln oder Prismen von goldgrüner Farbe und löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. In Kalilauge löst es sich mit dunkelblauer Farbe; beim Kochen wird die Lösung unter Entwicklung von NH_3 entfärbt.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3 = \begin{array}{l} NH\!-\!C\!-\!NH\diagdown \\ \dot{C}O \quad \ddot{C}\!-\!NH\diagup CO \\ \dot{N}H\!-\!\dot{C}O \end{array}$, ein weisses, krystallinisches sandiges Pulver, wurde 1776 von Scheele in Harnsteinen entdeckt. Sie findet sich im Muskelsafte, Blut und Harn namentlich der Fleischfresser, während die pflanzenfressenden Thiere meist Hippursäure abscheiden; ferner in den Excrementen der Vögel, Schlangen und Insecten. Beim Stehen von Harn an der Luft scheidet sich Harnsäure aus; in krankhaften Zuständen geschieht das auch im Organismus (Bildung von Harnsteinen und Gelenkverdickungen).

Geschichte. 1826 zeigten Liebig und Wöhler, dass sich von der Harnsäure aus zahlreiche Umwandlungsproducte gewinnen lassen, deren Constitution und damit ihre Beziehungen zueinander Baeyer 1863 und 1864 grossentheils aufklärte. Im Anschluss an Versuche von A. Strecker stellte alsdann Medicus 1875 die oben mitgetheilte Structurformel für die Harnsäure auf. Gestützt wurde diese Formel 1882 durch E. Fischer's Untersuchung der methylirten Harnsäure.

Bestätigt wurden die auf analytischem Wege gewonnenen Ergebnisse durch den von R. Behrend und O. Roosen 1888 ausgeführten Aufbau der Harnsäure, bei dem sie vom Acetessigester und Harnstoff ausgingen (S. 495). Die vorher (1882—1887) von Horbaczewski bei hoher Temperatur mit sehr geringer Ausbeute bewirkten Synthesen der Harnsäure: nämlich durch Zusammenschmelzen von Glycocoll, Trichlormilchsäureamid u. a. m. mit Harnstoff, gestatteten keinen Rückschluss auf die Constitution.

Darstellung. Man stellt die Harnsäure aus Guano oder aus Schlangenexcrementen dar.

Eigenschaften. Die Harnsäure bildet kleine Krystall-

schuppen. Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser; 1 Th. braucht zur Lö- 10000 Th. Wasser von 18,5^0, 1800 Th. von 100^0. Anwesenheit von Salzen, wie Natriumphosphat und Borax, erhöht sehr die Löslichkeit. Aus der Lösung in conc. Schwefelsäure wird sie durch Wasser wieder ausgefällt. Dampft man Harnsäure mit etwas Salpetersäure zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kali- und Natronlauge violett gefärbt wird (Murexidreaction, S. 493). Beim Erhitzen zerfällt die Harnsäure in NH_3, CO_2, Harnstoff und Cyanursäure.

Salze. Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre sauren Alkalisalze entstehen durch Behandlung mit Alkalicarbonaten und sind schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Auflösen der Harnsäure in Alkalilaugen erhalten. Aus diesen Lösungen fällt CO_2 die sauren Alkalisalze:

$C_5H_3N_4O_3K$, ist in 800 Theilen Wasser bei 20^0 löslich;

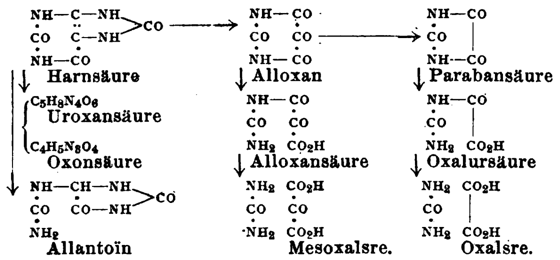
$C_5H_3N_4O_3Na$ und $C_5H_3N_4O_3NH_4$ sind noch schwerer löslich.

Leichter löslich ist das saure Lithionsalz (Lipowitz), nämlich in 368 Theilen Wasser von 19^0 (A. **122**, 241), weshalb man lithionhaltige Mineralwasser bei Leiden anwendet, welche auf die Ablagerung von Harnsäure zurückzuführen sind. Weit übertroffen wird das Lithionsalz durch das Piperazinsalz der Harnsäure $C_5H_4N_4O_3.NH{<}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}{>}NH$ (Finzelberg), welches sich in 50 Theilen Wasser von 17^0 auflöst (B. **23**, 3718).

Methylharnsäuren entstehen aus harnsauren Bleisalzen mit Jodmethyl und zwar lassen sich vier Methylgruppen in die Harnsäure einführen, von denen sich nachweisen lässt, dass sie sämmtlich an Stickstoff gebunden sind, woraus folgt, dass die Harnsäure 4 NH Gruppen enthält (E. Fischer, B. **17**, 1784).

Die Oxydation der Harnsäure.

Durch Oxydation der Harnsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Mesoxalylharnstoff oder Alloxan und Oxalylharnstoff oder Parabansäure. Durch gemässigte Oxydation, bei der Einwirkung kalter Salpetersäure oder von Kaliumchlorat und Salzsäure, zerfällt die Harnsäure in Mesoxalylharnstoff und Harnstoff. Lässt man Kaliumpermanganat auf die Harnsäure einwirken, so entsteht Allantoïn. Oxydirt man die Harnsäure durch Einwirkung von Luft auf ihre alkalische Lösung, so bilden sich Uroxansäure $C_5H_8N_4O_6$ und Oxonsäure $C_4H_5N_3O_4$, zwei Verbindungen, deren Constitution noch nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt ist. Diese Reactionen stellt das folgende Schema dar, in welches auch die Aufspaltung des Alloxans und der Parabansäure aufgenommen ist:

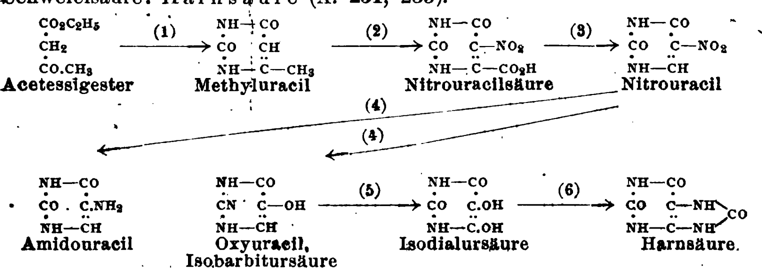


Von den beiden isomeren Monomethylharnsäuren liefert die eine bei der Oxydation: Monomethylalloxan und Harnstoff, die andere Alloxan und Monomethylharnstoff (E. Fischer) Reactionen, die leicht verständlich sind unter Annahme der obigen Constitutionsformel der Harnsäure (E. Fischer, B. **17**, 1785).

Die Harnsäure ist das Diureïd der hypothetischen Verbindung: $CO{=}C(OH){-}CO_2H$ oder $C(OH)_2{=}C(OH){-}CO_2H$, der Pseudoform des noch nicht dargestellten Halbaldehyds der Mesoxalsäure: $CHO{-}CO{-}CO_2H$.

Aufbau der Harnsäure aus Acetessigester.

(1) Acetessigester und Harnstoff verbinden sich miteinander zu *β-Uramidocrotonsäureester*, der bei der Verseifung mit Kalilauge eine Säure liefert, welche in freiem Zustand unter Abspaltung von Wasser in ein cyclisches Ureïd: das *Methyluracil* übergeht. (2) Aus diesem entsteht mit Salpetersäure die *Nitrouracilcarbonsäure*, (3) deren Kaliumsalz beim Kochen mit Wasser ein Molecül Kohlensäure abspaltet und sich in das Kaliumsalz des *Nitrouracils* verwandelt. (4) Daraus entstehen bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure theils *Amidouracil*, theils *Oxyuracil* oder *Isobarbitursäure*. (5) Letztere wird durch Bromwasser zu *Isodialursäure* oxydirt und diese bildet (6) beim Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure: Harnsäure (A. **251**, 235).



Anhang. In naher Beziehung zur Harnsäure stehen Guanin, Xanthin, Hypoxanthin und Carnin, welche, gleich der Harnsäure, als Producte des rückschreitenden Stoffwechsels im thierischen Organismus vorkommen; Xanthin und Hypoxanthin finden sich auch im Theeextract.

Methylabkömmlinge des Xanthins sind die zwei Pflanzenstoffe Theobromin = Dimethyl- und Theïn = Trimethylxanthin, welche auch aus Xanthin durch Methylirung gewonnen werden können:

```
HN—C=N.             CH3.N—C=N           CH3.N—C=N
|   |    \CO          |    |    \CO        |    |    \CO
CO  C—NH/            CO   C—N/            CO   C—N/
|   ||                |    ||   \CH3       |    ||   \CH3
HN—CH                HN—CH               CH3.N—CH
  Xanthin             Theobromin           Theïn.
```

Besonders wichtig für die Aufklärung der Constitution ist die Spaltung des Xanthins in Alloxan und Harnstoff und des Theïns in Dimethylparabansäure (aus Dimethylalloxan) und Methylharnstoff mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure.

Das Guanin wird durch salpetrige Säure in Xanthin übergeführt und gibt durch Spaltung Guanidin $(NH_2)_2C{:}NH$ (S. 402); es ist daher als Xanthin aufzufassen, in welchem an Stelle eines Harnstoffrestes sich ein Guanidinrest befindet, d. h. der Sauerstoff einer CO Gruppe durch Imid NH vertreten ist.

Das Adenin steht zum Hypoxanthin in einem ähnlichen Verhältniss wie das Guanin zu dem Xanthin, indem es durch salpetrige Säure in Hypoxanthin übergeführt wird.

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ findet sich in geringer Menge in vielen thierischen Secreten, so im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen; ferner auch im Theeextract. Es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin (A. **215**, 309). Es bildet eine weisse amorphe Masse, die in kochendem Wasser etwas löslich ist und mit Säuren und Basen Verbindungen eingeht. Es löst sich leicht in kochendem Ammoniak; aus der Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$. Die entsprechende Bleiverbindung wird beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° in Theobromin (Dimethylxanthin) übergeführt. Beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure wird Xanthin (analog dem Theïn, s. u.) in Alloxan und Harnstoff gespalten.

Theobromin, *Dimethylxanthin* $C_7H_8N_4O_2 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ findet sich in den Cacaobohnen von *Theobroma Cacao* und entsteht künstlich durch Methylirung von Xanthin (s. o.).

Das Theobromin bildet ein krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, das auch in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist; in Ammoniak löst es sich ziemlich leicht auf. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es (gegen 290°) unzersetzt. Es reagirt neutral, löst sich aber in Säuren zu krystallinischen Salzen, die durch viel Wasser zerlegt werden. Aus der ammoniakalischen Lösung wird durch Silbernitrat bei längerem Kochen die Verbindung $C_7H_7AgN_4O_2$ als krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher beim Erhitzen mit Methyljodid in Methyltheobromin $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$, d. h. Theïn übergeführt wird.

Theophyllin $C_7H_8N_4O_2 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, isomer mit Theobromin, ist im Theeextract enthalten, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O. Durch Methylirung wird es in Theïn übergeführt (B. **21**, 2164).

Theïn, Caffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2$, Methyltheobromin, Trimethylxanthin (s. o.), findet sich in den Blättern und Bohnen des Caffeebaumes (1/2 pct.), im Thee (2—4 pct.), im Paraguay-Thee (von *Ilex paraguayensis*), in der Guarana, einer aus den Früchten von *Paulli-*

nia sorbilis gewonnenen Masse (gegen 5 pct.) und in den Cola-Nüssen (gegen 3 pct). In geringer Menge findet sich Theïn auch im Cacao.

Das Theïn krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in langen seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich sind. Bei 100^0 verliert es das Krystallwasser, schmilzt bei 225^0 und sublimirt bei höherer Temperatur. Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack und bildet mit starken Mineralsäuren Salze, die durch Wasser leicht zerlegt werden. Verdampft man die Lösung von wenig Theïn in Chlorwasser, so hinterbleibt ein rothbrauner Fleck, der sich in Ammoniakwasser mit schön violetter Farbe löst.

Durch Natronlauge wird das Theïn in **Caffeïdincarbonsäure** $C_7H_{11}N_4O.CO_2H$ übergeführt, welche leicht in CO_2 und **Caffeïdin** $C_7H_{12}N_4O$ zerfällt (B. **16**, 2309). Ueber weitere Derivate des Theïns (Apocaffeïn, Caffursäure, Caffolin) s. A. **215**, 261; **228**, 141. Durch Chlorwasser wird Theïn in Dimethylalloxan (S. 492) und Methylharnstoff (S. 391) gespalten.

Guanin $\begin{array}{l} HN - C = N \\ C{:}NH \quad C - NH \\ HN - CH \end{array} > CO$ oder $\begin{array}{l} HN - C = N \\ CO \quad C - NH \\ HN - CH \end{array} > C{=}NH$ findet sich in der Pankreasdrüse einiger Thiere und besonders reichlich im Guano.

Das Guanin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches amorphes Pulver. Es verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. der Säuren zu krystallinischen Salzen, wie $C_5H_5N_5O.2HCl$. Auch mit Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Silbernitrat fällt aus der salpetersauren Lösung einen krystallinischen Niederschlag von $C_5H_5N_5O.NO_3Ag$. Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin übergeführt. Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird es in Parabansäure, Guanidin und CO_2 zerlegt (S. 496).

Hypoxanthin, *Sarkin* $\begin{array}{l} N - C = N \\ CH \quad C - NH \\ NH - CH \end{array} > CO$ oder $\begin{array}{l} NH - C = N \\ CH \quad C - NH \\ N - CH \end{array} > CO$ begleitet im thierischen Organismus fast stets das Xanthin, von welchem es sich besonders durch die Schwerlöslichkeit des HCl Salzes unterscheidet. Es bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln und löst sich in Alkalien und Säuren. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$. Das Dimethylhypoxanthin spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Methylamin und Sarkosin (S. 350) (B. **26**, 1914).

Adenin $\begin{array}{l} N - C = N \\ CH \quad C - NH \\ NH - CH \end{array} > C{=}NH$ oder $\begin{array}{l} NH - C = N \\ CH \quad C - NH \\ N - CH \end{array} > C - NH$ polymer mit Cyanwasserstoff, ist aus den Pankreasdrüsen des Rindes abgeschieden worden und findet sich auch im Theeextract. Krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 54^0 durch Wasserverlust weiss werden. Durch salpetrige Säure wird es in Hypoxanthin übergeführt, durch Salzsäure bei $180-200^0$ in Glycocoll, NH_3, Ameisensäure und CO_2 gespalten (B. **23**, 225; **26**, 1914).

Carnin $C_7H_8N_4O + H_2O$ ist im Fleischextracte aufgefunden worden. Es ist ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver und bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung. Durch Bromwasser oder Salpetersäure entsteht aus ihm Sarkin.

13. Tricarbonsäuren.

A. Paraffintricarbonsäuren.

a) Tricarbonsäuren mit zwei oder drei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom.

Bildungsweisen. 1a) Aus den Natriumverbindungen der Malonsäureester $CHNa(CO_2R')_2$ und der Alkylmalonsäureester $R'.CNa(CO_2R')_2$ durch Einwirkung von Halogenfettsäureestern, z. B. Chlorkohlensäureester, Chloressigester, α-Brompropionsäureester, α-Brombuttersäure-, α-Bromisobuttersäureester. 1b) Die aus dem Natriummalonsäureester so entstehenden Tricarbonsäureester, welche noch ein Wasserstoff der CH_2 Gruppe des Malonsäureesters enthalten, können von Neuem mit Natrium und Jodalkylen behandelt werden. Sie liefern alsdann dieselben Ester, welche man von den Monalkylmalonsäureestern ausgehend gewinnt. 2) Durch Addition von Natriummalonsäureester an Olefincarbonsäureester, z. B. Crotonsäureester (B. **24**, 2888). 3) Auch durch schrittweise Verseifung von Tetracarbonsäureestern, welche zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten, können durch Abspaltung von Kohlensäure Tricarbonsäureester erhalten werden (B. **16**, 333; **23**, 633; A. **214**, 58). 4) Aus den geeigneten Ketontricarbonsäureester durch Erhitzen (B. **27**, 797) unter CO Verlust.

Wie die Malonsäure, so zerfallen diese Tricarbonsäuren leicht unter Abspaltung von CO_2. Sie gehen dabei in Bernsteinsäuren über, z. B.:

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2C.CO_2H\\ |\\ CH(CO_2H)_2\end{array} \xrightarrow{-CO_2} \begin{array}{c}(CH_3)_2.C.CO_2H\\ |\\ CH_2CO_2H\end{array}$$

Isobutan-ααβ-tricarbonsäure — unsym. Dimethylbernsteinsäure.

Formyl- oder **Methantricarbonsäureester** $CH(CO_2C_2H_5)_3$, Schmp. 29°, Sdep. 253°, aus Natriummalonsäureester und $ClCO_2C_2H_5$ (B. **21**, R. 531).

Cyanmalonsäureester $CH(CN)(CO_2C_2H_5)_2$, unter stark vermindertem Druck unzersetzt flüchtig, aus CNCl und Natriummalonsäureester. Er reagirt stark sauer und zerlegt Alkalicarbonate unter Bildung von Salzen wie $CNa(CN)(CO_2C_2H_5)_2$ (B. **22**, R. 567).

Aethenyl- oder **Aethantricarbonsäureester** $(CO_2C_2H_5)CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 278°. Durch Chlor entsteht aus ihm der **Chloraethantricarbonsäureester** $C_2H_2Cl(CO_2.C_2H_5)_3$, welcher gegen 290° siedet und beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, HCl, Alkohol und Fumarsäure (S. 448) zerfällt; beim Verseifen mit Alkalien zerfällt er in CO_2 und inactive Aepfelsäure (S. 474) (A. **214**, 44).

Cyanbernsteinsäuremethylester $(CO_2CH_3)CH_2.CH(CN)CO_2CH_3$, aus Cyanessigsäuremethylester und Chloressigester (B. **24**, R. 557).

Propan-ααβ-tricarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)CH(CH_3).CH(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 270°. Die freie Säure, isomer mit Tricarballylsäure (S. 499), schmilzt bei 146° und zerfällt in CO_2 und Brenzweinsäure (S. 436).

Propan-αββ-tricarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)CH_2.C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 273°.

n-Butan-ααβ-tricarbonsäurester $(CO_2C_2H_5)CH(C_2H_5).CH(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 278°.

n-Butan-αββ-tricarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)CH_2.C(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 281°.

Isobutan-ααβ-tricarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)C(CH_3)_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Sdep. 277° u. s. w. vgl. B. **23**, 648.

b) Tricarbonsäuren mit Carboxylgruppen an drei Kohlenstoffatomen.

Es sind zahlreiche Vertreter dieser Körperklasse durch Abspaltung von CO_2 aus Tetra- und Pentacarbonsäuren erhalten worden, welche ein oder zwei Paare von CO_2H Gruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten (B. **24**, 307, 2889; **25**, R. 746).

Tricarballylsäure $CH_2(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$, Schmp. 162 bis 164°, in Wasser leicht lösliche Prismen, kommt in den unreifen Runkelrüben vor und findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrikation. Sie entsteht 1) durch Reduction von Aconitsäure (S. 500) und Citronensäure (S. 510). 2) Synthetisch aus Allyltribromid $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ mit CNK und Zersetzung des Tricyanides mit Kalilauge. Ferner aus einer Reihe synthetisch bereiteter Verbindungen durch Spaltungsreactionen: 3) Aus Diallylessigsäure (S. 285) durch Oxydation. 4) Aus Acetyltricarballylsäureester (S. 511) durch Verseifung (B. **23**, 3756). 5) Aus Propan-*ααβγ*- und *αββγ*-tetracarbonsäureester (S. 512) (B. **24**, 307, 2889). 6) Aus Propan-*ααβγγ*-pentacarbonsäureester (S. 518) durch Abspaltung von $2CO_2$ (B. **25**, R. 746).

Silbersalz $C_6H_5O_6Ag_3$. **Calciumsalz** $(C_6H_5O_6)_2Ca_3 + 4H_2O$, sehwer löslich. **Trimethylester** $C_6H_5O_6(CH_3)_3$, Sdep. 150° (13 mm). **Trichlorid** $C_3H_5(COCl)_3$, Sdep. 140° (14 mm) (B. **22**, 2921). **Anhydridsäure** $C_6H_6O_5$, Schmp. 131—132° (B. **24**, 2890). **Triamid** $C_3H_5(CONH_2)_3$, Schmp. 206°. **Amidimid** $C_6H_8O_3N_2$, Schmp. 173° (B. **24**, 600).

Camphoronsäure, *ααβ-Trimethyltricarballylsre.*

$$\begin{array}{ccccc} & CO_2H & CO_2H & CO_2H \\ CH_3. & C & —— C —— & CH_2 \\ & CH_3 & CH_3 & \end{array}$$

schmilzt bei 135°, unter Umwandlung in die bei 205° (12 mm) siedende Anhydridsäure, wird neben Camphersäure (s. d.) durch Oxydation von Campher mit Salpetersäure erhalten und zersetzt sich durch Erhitzen in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, CO_2, H_2O und Kohle. Die Erkenntniss der Constitution der Camphoronsäure ist für die Aufklärung der Constitution des Camphers von grundlegender Bedeutung geworden (B. **26**, 3047).

Baryumsalz $(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$, in heissem Wasser schwer löslich. **Mono-**, **Di-** und **Triaethylester** sind bekannt. **Anhydridsäure** $C_9H_{12}O_5$, Schmp. 134 bis 136°. **Anhydridsäure-aethylester** $C_8H_{11}O_3.CO_2C_2H_5$.

Homologe Tricarballylsäuren: *α*-**Methyl**- zwei Modificationen, Schmp. 180° und 134°; *β*-**Methyl**-, Schmp. 164°; *α*-**Aethyl**-, Schmp. 147 bis 148°; *α*-n-**Propyl**-, Schmp. 151—152°; *α*-**Isopropyl-tricarballylsäure**, Schmp. 161—162° (B. **24**, 2887).

αβδ-**Butantricarbonsäure**, Schmp. 116—120°. *αγε*-**Pentantricarbonsäure**, Schmp. 106—107° (B. **24**, 284).

B. Olefintricarbonsäuren.

Aconitsäure $\overset{CO_2H}{CH_2}-\overset{CO_2H}{C}=\overset{CO_2H}{CH}$ schmilzt bei 191° und zersetzt sich dabei in CO_2 und Itaconsäureanhydrid (S. 456). Die Aconitsäure ist isomer mit der Trimethylentricarbonsäure, sie findet sich in verschiedenen Pflanzen, so im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), in *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe. Sie entsteht aus der Citronensäure (S. 510) beim raschen Erhitzen für sich oder mit conc. HCl Säure oder Schwefelsäure (B. **20**, R. 254). Synthetisch wurde die Aconitsäure durch Spaltung des synthetisch gewonnenen Condensationsproductes von 2 Mol. Oxalester und 2 Mol. Essigester $\overset{CO_2R'}{CH}=\overset{CO_2H}{C}-\overset{CO_2R'}{CH}-\overset{CO_2C_2H_5}{CO}$ mit Alkali erhalten (B. **24**, 120), sowie durch Spaltung des Additionsproductes von Natriummalonsäureester an Acetylendicarbonsäureester (J. pr. Ch. [2], **49**, 20). Sie ist in Wasser leicht löslich und wird durch nascirenden Wasserstoff in Tricarballylsäure umgewandelt.

Calciumsalz $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$, schwer löslich. **Trimethylester** $C_3H_3(CO_2CH_3)_3$, Sdep. 161° (14 mm) aus Acetylcitronsäuretrimethylester (B. **18**. 1954) durch Destillation, aus Aconitsäure, Methylalkohol und HCl (B. **21**, 669). **Triamid** $C_3H_3(CONH_2)_3$, wird durch Säuren in Citrazinsäure (S. 510) umgewandelt (B. **22**, 1078, 3054; **23**, 831).

VI. Vierwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Vierwerthige Alkohole.

Erythrit, *Erythroglucin*, *Phycit* $CH_2OH[CHOH]_2CH_2OH$, Schmp. 126°, Sdep. 330°, kommt im freien Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. Als Erythrin oder Orsellinsäure-erythritester findet er sich in vielen Flechten und einigen Algen, namentlich in *Roccella Montagnëi*, und wird aus dem Ester durch Verseifen mit Natronlauge oder Kalkmilch gewonnen:

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_4H_6\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_8H_7O_3)_2\end{cases}} + 2H_2O = \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6(OH)_4} + 2\underset{\text{Orsellinsäure,}}{\tfrac{HO}{HO}\!>\!C_6H_2\!<\!\tfrac{CO_2H}{CH_3}}$$

Vom *Divinyl* $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (S. 93) ausgehend, das aus Aethylen und Acetylen bei dunkler Rothglut entsteht, wurde der Erythrit synthetisch dargestellt durch schrittweise Umwandlung der Bromadditionsproducte des Divinyls in den Tetraacetylerythrit (B. **26**, R. 314).

Eigenschaften und Umwandlungen. Der Erythrit bildet grosse quadratische Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind; in Alkohol ist er schwer löslich, in Aether unlöslich. Gleich allen mehrwerthigen Alkoholen besitzt er einen süssen Geschmack. Beim Erwärmen mit HJ

Säure wird er zu secundärem Butyljodid $CH_3CH_2CHJCH_3$ reducirt. Durch gemässigte Oxydation mit Salpetersäure geht er in Erythrose (s. u.), durch stärkere Oxydation in Erythritsäure und Mesoweinsäure (S. 507) über.

Nitroerythrit $C_4H_6(ONO_2)_4$, Schmp. 61°, explodirt durch Stoss heftig. **Tetraacetylerythrit** $C_4H_6(OCOCH_3)_4$, Schmp. 85°. **Erythritdichlorhydrin** $C_4H_6(OH)_2Cl_2$, Schmp. 125°, entsteht aus Erythrit mit conc. HCl. **Erythrithäther** $CH_2\cdot CH(-O-) - CH(-O-)\cdot CH_2$, Sdep. 138°, spec. Gew. 1,113 (18°) wird mit Aetzkali aus dem Dichlorhydrin erhalten und bildet eine stechend riechende Flüssigkeit, die sich dem Aethylenoxyd (S. 294) ähnlich verhält. Mit Wasser verbindet er sich allmählich zu Erythrit, mit 2HCl zu dem Dichlorhydrin, mit 2CNH zu dem Nitril der Dioxyadipinsäure u. s. w. (B **17**, 1091).

Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$, Schmp. 250—255°, wurde aus Formaldehyd und Acetaldehyd durch Condensation mit Kalk erhalten. **Tetracetylpentaerythrit** $C(CH_2OCOCH_3)_4$, Schmp. 84° (A. **276**, 58). Zwei **Hexylerythrite** wurden durch Oxydation von Diallyl $CH_2{=}CH.CH_2{-}CH_2CH{=}CH_2$ (S. 93) erhalten.

2. Trioxyaldehyde und **3. Trioxyketone**: **Erythrose**, *Tetrose*, wahrscheinlich ein Gemisch eines Trioxyaldehydes und eines Trioxyketons (vgl. *Glycerose* S. 466) entsteht aus Erythrit durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und liefert das **Phenylerythrosazon** $C_4H_6O_2(N_2HC_6H_5)_2$, Schmp. 167° (B. **20**, 1090), das wahrscheinlich auch aus dem Condensationsproduct des Glycolylaldehydes entsteht (B. **25**, 2553).

4. Tetraketone: **Tetracetylaethan** $(CH_3CO)_2CH{-}CH(CO.CH_3)_2$, aus Natriumacetylaceton durch Jod (B. **26**, R. 887) oder Electrolyse (B. **26**, R. 885).

Oxalyldiaceton $CH_3.CO.CH_2COCOCH_2COCH_3$, Schmp. 120—121°, aus Oxalester und Aceton mit Natriumaethylat (B. **21**, 1142), liefert mit Phenylhydrazin ein Dipyrazolderivat (A. **278**, 294).

5. Trioxymonocarbonsäuren: **Erythritsäure**, *Erythroglucinsäure*, *Trioxybuttersäure* $CH_2OH.[CHOH]_2CO_2H$, krystallinische zerfliessliche Masse, die aus Erythrit, Mannit (B. **19**, 468) und Laevulose (B. **19**, 390) durch Oxydation erhalten wurde. **Trioxyisobuttersäure** $(CH_2OH)_2C(OH)CO_2H$, Schmp. 116°, aus Glycerose mit CNH (B. **22**, 106).

6. Dioxyketonmonocarbonsäuren: $\alpha\gamma$-**Aethoxyacetessigester** $CH_2(OC_2H_5).CO.CH(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, Sdep. 131—132° (14mm), aus Oxaethylacetessigester (S. 470) mit Natriumaethylat (A. **269**, 28) (S. 466).

7. Oxydiketoncarbonsäuren: **Dehydracetsäure**, (6)*Methyl*-(3)-*acetopyronon* $\overset{CO-O-C.CH_3}{CH_3CO.CH.CO.CH}$ Schmp. 108°, Sdep. 269°, entsteht aus Acetessigester beim Kochen am Rückflusskühler, aus Dehydracetcarbonsäure (A. **273**, 186) durch Eindampfen mit Natronlauge und aus Acetylchlorid mit Pyridin. Sie ist isomer mit der Isodehydracetsäure (S. 481). Die Constitution der Dehydracetsäure wurde von Feist aufgeklärt (A. **257**, 261). Mit HJ liefert sie Dimethylpyron $CH_3C{=}CH.CO.CH{=}C.CH_3$ (mit O-Brücke) (s. d.).

8. Triketonmonocarbonsäuren: Ein Abkömmling der $\alpha\beta\gamma$-Triketo-n-valeriansäure ist ihr aus Natriumacetonoxalsäure umd Diazobenzolchlorid erhaltenes β-Phenylhydrazon, das bei 206—207° schmilzt (A. **278**, 285).

9. Dioxydicarbonsäuren.

Weinsäuren oder **Dioxyaethylenbernsteinsäuren**. Man kennt vier Modificationen der Weinsäure, die alle dieselbe Structur besitzen und in einander umgewandelt werden können: 1) Die *gewöhnliche* oder *Rechtsweinsäure* oder r-*Weinsäure*. 2) Die *Linksweinsäure* oder l-*Weinsäure*, die sich durch gleichgrosses, aber entgegengesetztes moleculares Drehungsvermögen unterscheiden. 3) Die *Traubensäure* oder *Paraweinsäure* oder [d+l] *Weinsäure* optisch inactiv, spaltbar in Rechts- und Linksweinsäure, aus denen sie durch Vereinigung auch entsteht; und 4) die optisch inactive nicht spaltbare *Mesoweinsäure* oder *Antiweinsäure* oder i-*Weinsäure*. Bereits in der Einleitung (S. 38) wurde die Isomerie dieser vier Säuren eingehend erörtert. Sie beruht nach der Theorie von van t'Hoff und Le Bel auf dem Vorhandensein von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der Dioxyaethylenbernsteinsäure. Eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom vermag in drei Modificationen aufzutreten, in einer Rechts-Modification, einer Links-Modification und der Vereinigung beider einer spaltbaren inactiven oder [d+l] Modification. Sind mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen dieselben Atome oder Atomgruppen in Bindung, ist also die Verbindung symmetrisch gebaut, wie die Dioxyaethylenbernsteinsäure, so kommt zu den drei Modificationen, die eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu bilden vermag, eine vierte Möglichkeit. Zeigen nämlich die mit dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen — von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus betrachtet — die entgegengesetzte Reihenfolge wie die mit dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, so entsteht eine durch intramolecularen Ausgleich inactive Verbindung. Die von dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Wirkung auf das polarisirte Licht wird aufgehoben durch eine gleichgrosse, aber entgegengesetzt gerichtete Wirkung, die das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom ausübt.

Die vier asymmetrischen Dioxybernsteinsäuren können demnach durch die folgenden Formeln dargestellt werden, denen eine räumliche Bedeutung (S. 39) unterzulegen ist:

1) Rechtsweinsäure	2) Linksweinsäure	3) Mesoweinsäure
CO_2H	CO_2H	CO_2H
HO—*C—H	H—*C—OH	H—*C—OH
H—*C—OH	HO—*C—H	H—*C—OH
CO_2H	CO_2H	CO_2H

r-Weinsäure + l-Weinsäure = 4) Traubensäure.

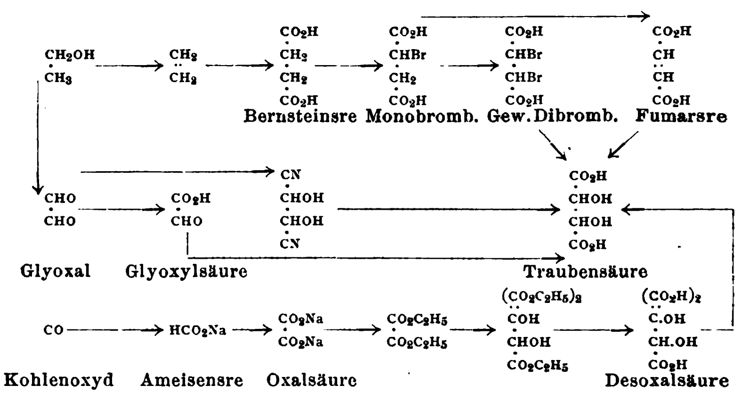
Geschichte. 1769 lehrte Scheele die *gewöhnliche Weinsäure* aus dem Weinstein darstellen. 1822 entdeckte Kestner, ein Weinsäurefabrikant in Thann in den Vogesen, die *Traubensäure* als Nebenproduct bei der Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure und 1826 untersuchte Gay Lussac diese Säuren. Schon Gay Lussac und 1830 Berzelius stellten fest, dass gewöhnliche Weinsäure und Traubensäure dieselbe Zusammensetzung haben, was den letzteren zur Einführung des Begriffes der *Isomerie* in die Wissenschaft veranlasste (S. 31). 1838 zeigte Biot, dass eine Lösung von gewöhnlicher Weinsäure die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkt, während die Lösung der Traubensäure ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, optisch inactiv ist. Pasteur's klassische Untersuchungen (1848—1853) lehrten die Traubensäure in *Rechts-* und *Linksweinsäure* zerlegen und daraus zusammensetzen. Ausser der Linksweinsäure entdeckte Pasteur die inactive oder *Mesoweinsäure*, die nicht spaltbar ist. 1861 lehrte Kekulé und unabhängig von ihm Perkin sen. und Duppa die Bernsteinsäure aus Bernstein mittelst der gew. Dibrombernsteinsäure in Traubensäure und Mesoweinsäure umwandeln. Den Aufbau der Traubensäure und der Mesoweinsäure aus synthetischer Bernsteinsäure und damit der beiden anderen Weinsäuren, die aus der Traubensäure dargestellt werden können, bewirkte 1873 Jungfleisch. 1874 führten van t'Hoff und unabhängig von ihm Le Bel die Isomerie der vier Weinsäuren auf das Vorhandensein von zwei sog. asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der symmetrischen Dioxyaethylenbernsteinsäure zurück. 1880 und 1881 fanden Kekulé und Anschütz, dass die Traubensäure durch Oxydation der *Fumarsäure* und die inactive oder Mesoweinsäure durch Oxydation der *Maleïnsäure* mit Kaliumpermanganat erhalten werden können, wodurch die Isomerie der Weinsäuren mit der Isomerie der beiden ungesättigten Säuren Fumar- und Maleïnsäure unmittelbar verknüpft wurde.

1) **Traubensäure,** *Paraweinsäure* $C_4H_6O_4 + H_2O$ findet sich zuweilen neben der gew. Weinsäure im Traubensaft und wird bei der Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure gebildet, wenn man die Weinsteinlösungen über freiem Feuer besonders bei Anwesenheit von Thonerde eindampft.

Sie entsteht 1) durch Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mittelst Salpetersäure, sowie von Fumarsäure (B. **13**, 2150), Sorbinsäure und Piperinsäure mit Kaliumpermanganat (B. **23**, 2772). Synthetisch wird sie ausser durch Oxydation der Fumarsäure auch 2) aus isodibrombernsteinsaurem und dibrombernsteinsaurem Silber beim Kochen mit Wasser, aus dem letzteren Silbersalz neben Mesoweinsäure erhalten (S. 443, 507). Ferner 3) aus Glyoxal mittelst Blausäure und Salzsäure, sowie 4) aus Glyoxylsäure durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub neben Glycolsäure (vgl. Pinakonbildung S. 290). 5) Entsteht Traubensäure aus Desoxalsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Abspaltung von CO_2. Für die vier ersten Synthesen bildet demnach der Aethylalkohol, der sich auf verschiedene Weise synthetisch bereiten lässt (S. 121), das

Ausgangsmaterial, für die fünfte das Kohlenoxyd, wie dies das folgende Schema darstellt.

Aufbau der Traubensäure.



Ausserdem bildet sich Traubensäure beim Vermischen der concentrirten Lösungen gleicher Mengen Rechts- und Linksweinsäure (B. **25**, 1566) und durch Erhitzen von gewöhnlicher Weinsäure mit Wasser auf 175⁰ neben Mesoweinsäure.

Eigenschaften. Die Traubensäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die in trockener Luft schon bei gew. Temperatur langsam verwittern. Sie ist in Wasser schwerer löslich (1 Th. in 5,8 Th. bei 15⁰) als die gew. Weinsäure und wirkt in Lösung nicht auf polarisirtes Licht. Beim Erhitzen auf 110⁰ verliert sie das Krystallwasser und schmilzt dann wasserfrei bei 205—206⁰ unter Schäumen. Bei der Oxydation mit MnO_4K liefert die Traubensäure Oxalsäure, bei der Reduction mit HJ inactive Aepfelsäure und Aethylenbernsteinsäure.

Die Salze der Traubensäure oder Racemate sind denen der Weinsäure sehr ähnlich, zeigen aber keine hemiëdrischen Flächen. Das **Monokaliumracemat** ist bedeutend löslicher als der Weinstein (S. 506). **Calciumsalz** $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ ist schwerer löslich als die Calciumsalze der drei anderen Weinsäuren. Durch Salmiak und verdünnte Essigsäure wird es nicht gelöst. Es entsteht beim Vermischen der Lösungen von rechts- und linksweinsaurem Calcium.

Spaltung der Traubensäure. Die Methoden der Spaltung optisch inactiver Verbindungen in ihre optisch activen Componenten ermittelte Pasteur bei der Untersuchung der Traubensäure; sie wurden bereits in der Einleitung kurz zusammengestellt (S. 61): 1) *Penicillium glaucum* zerstört, in einer Traubensäurelösung wachsend, die Rechtsweinsäure und Linksweinsäure beibt übrig. 2a) Aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium scheidet sich

über $+28^0$ unverändertes Salz ohne hemiëdrische Flächen aus. Findet eine Krystallisation erst unterhalb $+28^0$ statt, so scheiden sich grosse rhombische Krystalle mit rechts- und linkshemiëdrischen Flächen aus. Sondert man diese Krystalle durch Aussuchen oder durch Prüfung der Lösung eines kleinen Splitters mit der Lösung von rechtsweinsaurem Calcium (A. **226**, 197), so findet man, dass die mit rechtshemiëdrischen Flächen versehene Krystalle die Polarisationsebene nach rechts drehen und gewöhnliche Rechtsweinsäure ergeben, während aus den anderen Linksweinsäure erhalten wird.

2b) Aus einer Lösung von traubensaurem Cinchonin krystallisirt zuerst das schwerer lösliche linksweinsaure Cinchonin, aus einer Lösung von traubensaurem Chinicin zuerst rechtsweinsaures Chinicin.

Traubensäureester: **Dimethylester**, Schmp. 85^0, Sdep. 282^0, entsteht aus Traubensäure, Methylalkohol und HCl und wird durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten. Er bildet sich auch beim Zusammenschmelzen gleich grosser Mengen Rechts- und Linksweinsäureester. Beim Uebergang in Dampfform dissociirt der Traubensäuredimethylester in Rechts- und Linksweinsäuredimethylester (B. **18**, 1397; **21**, R. 643). **Diacetyltraubensäureanhydrid** $(C_2H_3O_2)_2C_4H_2O_3$, Schmp. 122—123^0 (B. **13**, 1178). **Diacetyltraubensäuredimethylester** $(C_2H_3O_2)_2C_4H_2O_4(CH_3)_2$, Schmp. 86^0, entsteht aus dem Dimethylester mit Acetylchlorid und beim Verdunsten der Benzollösung von Rechts- und Linksdiacetylweinsäuredimethylester (A. **247**, 115).

2) **Rechtsweinsäure**, *gewöhnliche Weinsäure, Acidum tartaricum* ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich namentlich im Traubensafte, aus welchem sie sich bei der Gährung als saures weinsaures Kalium (Weinstein) absetzt. Sie entsteht durch Oxydation von Zuckersäure und Milchzucker mittelst Salpetersäure.

Die gew. Weinsäure krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Wasser (1 Th. in 0,76 Th. bei 15^0) und Alkohol leicht löslich sind, nicht aber in Aether. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Sie schmilzt rasch erhitzt bei 167 bis 170^0 (B. **22**, 1814). Beim Erhitzen mit Wasser auf 165^0 geht sie hauptsächlich in Mesoweinsäure über; bei 175^0 entsteht mehr Traubensäure. Mit Linksweinsäure in concentrirter Lösung zusammengebracht, verbindet sie sich zu Traubensäure. Bei der trockenen Destillation entstehen Brenztraubensäure (S. 363) und Brenzweinsäure (S. 436).

Bei gemässigter Oxydation geht die Weinsäure in Oxymalonsäure (S. 472) über; durch starke Oxydationsmittel zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure. Bei der Reduction mit HJ Säure geht die Rechts-Weinsäure in Rechts-Aepfelsäure und in Aethylenbernsteinsäure über.

Die Rechtsweinsäure findet in der Färberei und als Bestandtheil der Brausepulver, sowie als Medicament, sammt einigen ihrer Salze eine ausgedehnte Verwendung.

Salze, *Tartrate*: Das neutrale Kaliumsalz $C_4H_4K_2O_6+{}^1/_2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich; durch Säuren wird aus ihm das saure Salz $C_4H_5KO_6$ gefällt, das in Wasser schwer löslich ist und den natürlichen **Weinstein** — *Cremor tartari* — bildet. Das Kalium-Natriumsalz $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, *Seignettesalz* genannt, krystallisirt in grossen rhombischen Säulen mit hemiëdrischen Flächen. Das Natrium-Ammoniumsalz $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$ entsteht aus traubensaurem Natrium-Ammonium (S. 505). Das Calciumsalz $C_4H_4CaO_6 + H_2O$ wird aus neutralen weinsauren Salzen durch Calciumchlorid als ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver gefällt. Es löst sich in Säuren und Alkalien; aus der alkalischen Lösung wird es beim Kochen wieder als Gallerte gefällt — eine Reaction, die zur Unterscheidung der Weinsäure von anderen Säuren dient. Vgl. auch traubensaures Calcium. **Bleisalz** $C_4H_4O_6Pb$.

Brechweinstein, *Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus, weinsaures Antimonylkalium* $CO_2K.CHOH.CHOH.COOSbO + {}^1/_2H_2O$ oder $C_4H_4O_6{:}SbOK + {}^1/_2H_2O$ oder $CO_2K.[CHOH]_2COOSb{<}^{O}_{O}{>}SbOCO[CHOH]_2CO_2K + H_2O$ (vgl. B. **16**, 2386), wird durch Kochen einer Weinsteinlösung mit Wasser dargestellt. Er krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren und zu einem Pulver zerfallen. Er löst sich in 14 Th. Wasser von 10°. Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und bewirkt Erbrechen.

Rechtsweinsäureester (vgl. Traubensäureester). Die Ester der Weinsäure $R'OCO.CH(OH)CH(OH)COOR'$ werden durch Einleiten von HCl in die alkoholische Weinsäurelösung und Destillation unter vermindertem Druck dargestellt. Diese Ester bilden die erste homologe Reihe optisch activer Substanzen, deren Drehungsvermögen untersucht wurde (Anschütz und Pictet, B. **13**, 1177; vgl. Ch. C. **65**, 996).

Dimethylester	Schmp. 48°	Sdep. 280° (760mm)	$[\alpha]_D = +\ 2{,}142$ (20°),
Diaethylester	flüssig	„ 280° (760mm)	$[\alpha]_D = +\ 7{,}659$ (20°),
Di-n-propylester	flüssig	„ 303° (760mm)	$[\alpha]_D = +12{,}442$ (20°).

Diacetyl-r-weinsäureanhydrid $(C_2H_3O_2)_2C_4H_2O_3$, Schmp. 125—129°. **Diacetyldimethylester**, Schmp. 103°.

Nitroweinsäure $(NO_2O)_2C_2H_2(CO_2H)_2$, aus Weinsäure mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten, zerfällt in wässeriger Lösung unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 508) $CO_2H.C(OH)_2{-}C(OH)_2CO_2H$, die sich weiter in CO_2 und Tartronsäure zersetzt.

3) **Linksweinsäure** ist der gew. Rechtsweinsäure ganz ähnlich, schmilzt ebenfalls bei 167—170° und unterscheidet sich nur dadurch, dass sie die Polarisationsebene um ebensoviel nach links ablenkt. Auch die Salze sind sehr ähnlich und meist isomorph, zeigen aber entgegengesetzt hemiëdrische Flächen, vgl. Spaltung der Traubensäure. Der Dimethylester hat denselben Schmelzpunkt und Siedepunkt wie der Dimethylester der Rechtsweinsäure (s. o.); vgl. auch Traubensäureester (S. 505). Wie die Linksweinsäure aus

Traubensäure gewonnen wird, ist bei der letzteren eingehend besprochen worden. In concentrirter Lösung verbindet sie sich mit Rechtsweinsäure zu Traubensäure.

4) **Inactive Weinsäure,** *Meso-* oder *Antiweinsäure*, entsteht 1) durch Oxydation von Sorbin und Erythrit mittelst Salpetersäure, ferner 2) aus gew. Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd neben Traubensäure (S. 503), 3) aus Maleïnsäure und 4) aus Phenol mittelst Chamäleon (B. **24**, 1753). Am leichtesten erhält man sie durch Erhitzen von gew. Weinsäure mit etwas Wasser auf 165⁰ während etwa 2 Tagen. Sie enthält ein Molecül Krystallwasser.

Calciumsalz $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$ (A. **226**, 198). **Dimethylester,** Schmp. 111⁰. **Diaethylester,** Schmp. 54⁰, Sdep. 156⁰ (14mm) (B. **21**, 517).

D i a m i d o b e r n s t e i n s ä u r e n $CO_2H.CH(NH_2).CH(NH_2)CO_2H$ entstehen bei der Reduction des Di-phenylhydrazons der Dioxobernsteinsäure (S. 508) mit Natriumamalgam. Die eine entspricht der Mesoweinsäure (s. o.), die andere der Traubensäure (S. 502), wie es durch Umwandlung in diese Säuren bewiesen wurde (B. **26**, 1980).

Imidobernsteinaethylestersäure $NH<\begin{matrix}CHCO_2C_2H_5\\ \vdots \\ CHCO_2H\end{matrix}$ Schmp. 98⁰, entsteht aus dem Imidobernsteinaminsäureester, einem Product der Einwirkung von alkoh. NH_3 auf Brombernsteinsäureester, mit HCl Säure (B. **25**, 646).

Oxycitraconsäure $O<\begin{matrix}C(CH_3).CO_2H\\ \vdots \\ CH.CO_2H\end{matrix}$ zersetzt sich bei 162⁰. Sie entsteht beim Behandeln von α-**Chlorcitramalsäure**, Schmp. 139⁰, dem Additionsproduct von ClOH an Citraconsäure, mit Alkalilauge und geht mit HCl in die β-**Chlorcitramalsäure**, schmilzt bei 162⁰ unt. Zers., über (A. **253**, 87).

Dimethyltraubensäure $\begin{matrix}CH_3C(OH)CO_2H\\ \vdots \\ CH_3C(OH)CO_2H\end{matrix} + H_2O$, schmilzt bei 177—178⁰ unter Zers., bildet sich 1) aus Brenztraubensäure (S. 363) durch Reduction (B. **25**, 397) und 2) aus Diacetyl (S. 316) mit CNH und Salzsäure (B. **22**, R. 137).

αβ-**Dioxyglutarsäure** $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$, Schmp. 155 bis 156⁰, aus dem Bromadditionsproduct der Glutaconsäure (B. **18**, 2517).

αγ-**Dioxyglutarsäure** $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus Dioxypropenyltricarbonsäure, dem Oxydationsproduct des Isosaccharins (S. 516) durch Abspaltung von CO_2 (B. **18**, 2516).

αγ-**Dioxy-dimethylglutarsäuren** $\begin{matrix}CO_2H\\ CH_3\end{matrix}>C(OH).CH_2C(OH)<\begin{matrix}CO_2H\\ CH_3\end{matrix}$. Die Säure vom Schmp. 98⁰ ist aus Aether in enanthiomorphen Krystallen erhalten worden. Die zweite Säure geht leicht in eine bei 189—190⁰ schmelzende **Lactonsäure** über, die beim Erhitzen ein **Dilacton**, Schmp. 104—105⁰, Sdep. 235⁰, liefert. Die Säuren entstehen aus Acetylaceton mit CNH (B. **24**, 4006; vgl. B. **25**, 3221).

Cineolsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2CH>C-CO_2H\\ CH_2 \qquad \\ \vdots \qquad \dot{O} \\ CH_2>C-CO_2H\\ CH_3 \qquad\end{matrix}$ schmilzt bei 196—197⁰ unt. Zers., entsteht aus Cineol durch Oxydation mit MnO_4K. **Anhydrid,** Schmp. 77—78⁰, Sdep. 157⁰ (13mm), geht beim Erhitzen in s-Isopropylallyl-methylketon (S. 218) über.

Di-ω-oxypropylmalonsäurelacton $\begin{matrix}CH_2CH_2.CH_2\\ \dot{O}\text{———}CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2CH_2CH_2\\ CO\text{——}\dot{O}\end{matrix}$ Schmp. 106⁰, aus Diallylmalonsäure (S. 458) mit BrH Säure (A. **216**, 67).

10. Oxyketondicarbonsäuren. **Aethoxyloxalessigester** $CO_2C_2H_5.CO.CH(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, Sdep. 155⁰ (17 mm), aus Oxalester und Aethylglycolsäureester (B. **24**, 4210).

Nitrilobernsteinsäurediaethylester $N\begin{smallmatrix}\diagup CH-CO_2C_2H_5 \\ \vdots \\ \diagdown C-CO_2C_2H_5\end{smallmatrix}$ Sdep. 154⁰ (40 mm), entsteht aus dem Silbersalz des γ-Oximidobernsteinsäureesters mit Jodaethyl und nachheriger Destillation (B. **23**, R. 561; **24**, 2289).

11. Diketondicarbonsäuren.

Dioxyweinsäure $\begin{matrix}(HO)_2CCO_2H \\ \vdots \\ (HO)_2CCO_2H\end{matrix}$, schmilzt bei 98⁰ unter Zersetzung (B. **22**, 2015). Sie wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Protocatechusäure (s. d.), Brenzcatechin und Guajacol erhalten.

Früher für Carboxytartronsäure $C(OH)(CO_2H)_3$ angesehen, bildete ihre Entstehung aus den genannten Benzolderivaten einen Beweisgrund für die Annahme, dass im Benzol ein Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sei. Allein Kekulé entzog dieser Beweisführung die Unterlage, indem er zeigte, dass die für Carboxytartronsäure gehaltene Verbindung auch aus Nitroweinsäure durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure dargestellt und durch Reduction in Traubensäure und Mesoweinsäure umgewandelt werden kann. Daher nannte er sie Dioxyweinsäure, denn sie steht zu der Weinsäure in derselben Beziehung wie die Glyoxylsäure (S. 359) zur Glycolsäure, und die Mesoxalsäure (S. 482) zur Tartronsäure (A. **221**, 230).

Mit Natriumbisulfit liefert dioxyweinsaures Natron: Glyoxal (S. 314).

Natriumsalz $C_4H_4O_8Na_2 + 2H_2O$, schwer lösliches Krystallpulver, dient zur Abscheidung der Säure. Die **Dioxyweinsäureester** sind nicht bekannt, wohl aber der **Dioxyoxobernsteinsäurediaethylester** $CO_2C_2H_5.C(OH)_2CO.CO_2C_2H_5$, Schmp. 116—118⁰, farblose Krystalle, die durch Addition von Wasser aus dem **Dioxobernsteinsäurediaethylester** $CO_2C_2H_5.CO.CO.CO_2C_2H_5$, Sdep. 232—233⁰ (760 mm), 115—117⁰ (13 mm), spec. Gew. 1,1896 (20⁰) entstehen und bei der Destillation unter vermindertem Druck in den letzteren Ester übergehen. Der Dioxobernsteinsäurediaethylester wird durch Einwirkung von HCl auf das in Alkohol suspendirte Natriumsalz erhalten. Er ist eine dickliche Flüssigkeit von orangegelber Farbe (B. **25**, 1975) (vgl. α-Diketone S. 315), die am Rückflusskühler gekocht CO abspaltet und Oxomalonsäureester (S. 483) und Oxalester liefert (B. **27**, 1304).

Von der Dioxobernsteinsäure sind 2 isomere Dioxime bekannt (B. **24**, 1215), ein Monophenylhydrazon und ein Phenylosazon, letzteres ist der Grundkörper eines gelben Farbstoffes, des

Tartrazins $CO_2H.C(=N_2HC_6H_4SO_3Na).C(=N_2HC_6H_3SO_3Na)CO_2H$, welcher aus dioxyweinsaurem Natrium und phenylhydrazin-p-sulfosaurem Natrium erhalten wird (B. **20**, 834).

Von dem Dioxobernsteinsäurediaethylester sind drei isomere Osazone: α- vom Schmp. 121⁰, β- vom Schmp. 136—137⁰ und γ- vom Schmp. 175⁰ bekannt, von denen der α-Körper in Lösung allmählich von selbst, rascher mit Jod oder SO_2 in den β-Körper übergeht. Sämmtliche Osazone unterliegen leicht der Pyrazolonbildung.

Oxaldiessigsäure, *Ketipinsäure* $CO_2H.CH_2CO.CO.CH_2.CO_2H$ wird durch conc. Salzsäure aus dem Ester als weisses, unlösliches Pulver abgeschieden, das durch Erhitzen in $2CO_2$ und Diacetyl (S. 316) **zerfällt.**

Oxaldiessigsäureester, *Ketipinsäureester* $CO_2C_2H_5.CH_2COCO.CH_2CO_2C_2H_5$, entsteht ähnlich dem Oxalessigester (S. 484) aus einem Gemenge von Oxalsäureester mit 2 Mol. Essigsäureester durch Einwirkung von Natrium (B. **20**, 591); ferner aus Oxalsäureester und Chloressigsäureester mittelst Zink (B. **20**, 202). Er bildet eine blättrige Krystallmasse, die bei 77° schmilzt; wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung intensiv roth gefärbt. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf den Ester entstehen **Tetrachlor-** und **Tetrabrom-oxaldiessigsäureester.** Ersterer, **Tetrachlor-diketo-adipinsäureester** genannt, ist auch durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureester erhalten worden (B. **20**, 3183).

Oxallaevulinsäureester (B. **21**, 2583).

Diacetylbernsteinsäure $C_8H_{10}O_6$. Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Jod auf Natriumacetessigester (A. **201**, 144):

$$\begin{array}{l}CH_3CO.CHNa.CO_2R\\ CH_3.CO.CHNa.CO_2R\end{array} + J_2 = \begin{array}{l}CH_3.CO.CH.CO_2R\\ CH_3.CO\ \dot{C}H.CO_2R\end{array} + 2NaJ.$$

Krystallisirt in dünnen Tafeln und schmilzt bei 78°. Er ist sehr unbeständig und erleidet verschiedene Umsetzungen, die seiner γ-Diketonnatur (mit der Atomgruppe CO.CH.CH.CO) entsprechen (S. 318). So entsteht durch Erhitzen oder Einwirkung von Säuren Carbopyrotritrarsäureester (ein Derivat des Furfurans), mit Ammoniak und den Aminen entstehen Pyrrolderivate, — eine Reaction, die zum Nachweis des Diacetbernsteinsäureesters dienen kann (B. **19**, 46). Mit Phenylhydrazin entstehen (analog wie aus Acetessigester) Dipyrazolonderivate (A. **238**, 168).

Beim Kochen mit Natronlauge erleidet Diacetylbernsteinsäureester die Ketonspaltung in $2CO_2$ und Acetonylaceton (S. 317).

$\alpha\beta$-**Diacetylglutarsäure** $\begin{array}{l}CH_3.CO.CH.CO_2H\\ CH_3.CO.\dot{C}H.CH_2.CO_2H\end{array}$. Ihr Diaethylester entsteht aus Acetessigester mit β-Bromlaevulinsäureester (S. 375) und bildet als γ-Diketoverbindung mit Ammoniak ein Pyrrolderivat (B. **19**, 47).

$\alpha\gamma$-**Diacetylglutarsäureester** $\begin{array}{l}CH_3COCH\\ CH_3COCH\end{array}{>}CH_2\begin{array}{l}CO_2C_2H_5\\ CO_2C_2H_5\end{array}$ entsteht aus Formaldehyd und Acetessigester (B. **26**, 1087). Bei dem Versuch, daraus 1,3-Diacetylpropan darzustellen, entsteht ein Tetrahydrobenzolderivat (S. 319).

$\alpha\delta$-**Diacetyladipinsäure** $\begin{array}{l}CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H\\ \dot{C}H_2.CH(CO.CH_3).CO_2H\end{array}$. Ihr Diaethylester wird durch Einwirkung von Aethylenbromid auf 2 Mol. Natriumacetessigester gebildet, mit Phenylhydrazin entsteht aus ihm (als dem Ester einer Di-β-ketonsäure) ein Dipyrazolonderivat (B. **19**, 2045).

Diacetyl-dimethylpimelinsäure (B. **24**. R. 729).

Durch Einwirkung von Jod auf Dinatrium-diacetylbernsteinsäureester entsteht **Diacetylfumarsäureester** $\begin{array}{l}CH_3.CO.C\ CO_2R\\ CH_3.CO.\ddot{C}.CO_2R\end{array}$, der bei 96° schmilzt.

12. Oxytricarbonsäuren.

Citronensäure, *Oxytricarballylsäure*, *Acidum citricum* $CO_2H.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2CO_2H + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 153° (B. **25**, 1159), findet sich in freiem Zustande in den Citronen, Johannisbeeren, Preisselbeeren, in der Runkelrübe und in einigen anderen sauren Früchten. Man gewinnt sie im Grossen aus dem Citronensaft und durch Gährung der Glucose, bewirkt durch gewisse Pilze: *Citromycetes pfefferianus* und *glaber* (B. **26**, R. 696, **27**, R. 78).

Synthetisch entsteht die Citronensäure aus β-Dichloraceton, indem die zunächst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure gebildete Dichloracetonsäure mittelst Cyankalium in das Cyanid übergeführt und letzteres dann durch Salzsäure verseift wird:

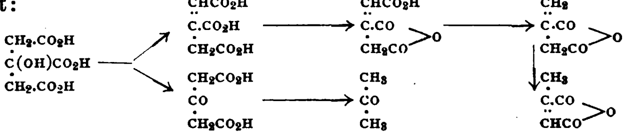
$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ CO \\ CH_2Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ C(OH)CN \\ CH_2Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Cl \\ C(OH)CO_2H \\ CH_2Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2CN \\ C(OH)CO_2H \\ CH_2CN \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2CO_2H \\ C(OH)CO_2H. \\ CH_2CO_2H \end{matrix}$$

Ferner entsteht die Citronensäure aus Acetondicarbonsäure $CO(CH_2.CO_2H)_2$ (S. 486) durch Einwirkung von CNH und Salzsäure.

Eigenschaften. Die Citronensäure krystallisirt in grossen rhombischen Prismen, die sich in vier Theilen Wasser von 20°, ziemlich leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether lösen.

Die wässerige Lösung wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen scheidet sich das Tricalciumsalz aus, das auch in Kalilauge unlöslich ist (vgl. r-Weinsäure).

Umwandlungen. Die Citronensäure geht bei 175° in *Aconitsäure* (S. 500) über. Bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt die Aconitsäure in Wasser und ihre Anhydridsäure, die sich in CO_2 und *Itaconsäureanhydrid* (S. 456) und dieses theilweise in *Citraconsäureanhydrid* (S. 455) umwandelt (B. **13**, 1541). Ein anderer Theil der Citronensäure verliert Wasser und CO, um in Acetondicarbonsäure überzugehen, die sich sofort in $2CO_2$ und *Aceton* spaltet:



Beim Schmelzen mit Kalihydrat und durch Oxydation mit Salpetersäure zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht Acetondicarbonsäure (S. 486).

Salze. Als dreibasische Säure bildet die Citronensäure drei Reihen von Salzen und ausserdem zwei verschiedene Mono- und zwei verschiedene Dialkalisalze (B. **26**, R. 687). **Calciumsalz** $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ scheidet sich beim Kochen aus (s. o.).

Ester. **Trimethylester**, Schmp. 79°, Sdep. 176° (16 mm). **Acetylcitronensäuretrimethylester**, Sdep. 171° (15 mm), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure und Aconitsäureester (B. **18**, **1954**). **Acetylcitronensäureanhydrid**, Schmp. 121° (B. **22**, 984), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO_2, Essigsäure und Itaconsäureanhydrid.

Citramid $C_3H_4(OH)(CONH_2)_3$ wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erwärmen zu *Citrazinsäure* (Dioxypyridincarbonsäure) condensirt (B. **17**, 2687; **23**; 831; **27**, R. 83).

Isocitronensäure $CO_2H.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2CO_2H$ wird durch Barythydrat aus Trichlorparaconsäure erhalten, sie bildet leicht eine γ-Lactondicarbonsäure (A. **255**, 48).

α-Methyl-isocitronensäure $CO_2H.C(CH_3)(OH).CH(CO_2H).CH_2CO_2H$ entsteht aus Acetbernsteinsäureester mit Blausäure und Salzsäure und geht aus ihren Salzen abgeschieden sofort in eine γ-Lactondicarbonsäure über (A. **234**, 38).

Cinchonsäure, *$\alpha\beta\gamma$-Butenyl-δ-oxy-tricarbonsäurelacton* (A. **234**, 85; B. **25**, R. 904) entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchomeronsäure oder $\beta\gamma$-Pyridindicarbonsäure (s. d.). Sie schmilzt bei 168—169° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in CO_2 und Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 457):

$$\begin{matrix} N\text{——}CH{=}C.CO_2H \\ CH\text{—}CH{=}C.CO_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O\text{——}CH_2\text{—}CH.CO_2H \\ CO\text{—}CH_2\text{—}CH.CO_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.C\ CO \\ CH_3.C.CO \end{matrix}{>}O$$

Cinchomeronsäure — Cinchonsäure — Pyrocinchonsäureanh.

13. Ketontricarbonsäuren.

Oxalbernsteinsäureester $\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CO.CHCO_2C_2H_5 \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ Sdep. 155—156° (16—18 mm), wird aus Oxalester und Bernsteinsäureester mit Natriumaethylat erhalten und spaltet sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in CO und Aethenyltricarbonsäureester (S. 498) (B. **27**, 797). Als β-Ketonsäureester bildet er mit Phenylhydrazin ein Pyrazolonderivat (B. **22**, 885).

α-Acettricarballylsäureester $CH_3.COCH(CO_2C_2H_5)CH(CO_2C_2H_5)CH_2(CO_2C_2H_5)$, Sdep. 175° (9 mm), aus Chlorbernsteinsäureester und Natriumacetessigester (B. **23**, 3756).

14. Tetracarbonsäuren.

A. Paraffintretracarbonsäuren.

Bildungsweisen. 1) Aus Natriummalonsäureester und Jod. 2a) Aus Natriumverbindungen von Malonsäureestern und Alkylendihalogeniden oder Halogenmalonsäureestern. 2b) Aus Natriumverbindungen von Tricarbonsäureestern und Halogenessigestern. 3) Durch Addition von Natriummalonsäureester an Ester ungesättigter Dicarbonsäuren u. s. w. Sie sind meist nur in Form ihrer Ester bekannt.

Sym. **Aethantetracarbonsäure**, *Dimalonsäure* $(CO_2H)_2CH\text{—}CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 167—169° und geht bei höherem Erhitzen in Aethylenbernsteinsäure über, sie wird aus dem Ester durch Natronlauge erhalten (B. **25**, 1158). Aethylester, Schmp. 76°, siedet bei 305° unt. Zers., entsteht durch Einwirkung von Chlormalonsäureester und von Jod auf Natriummalonsäureester. Durch wässerige Kalilauge wird er unter Abspaltung von CO_2 zu Aethantricarbonsäure verseift (S. 498).

Mit Natriumaethylat giebt Aethantetracarbonsäureester eine Dinatriumverbindung, welche mit o-Xylylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$ Tetrahydronaphtalin-tetracarbonsäureester bildet (B. **17**, 449).

Ueber **Aethylaethantetracarbonsäureester** s. B. **17**, 2785.

Ueber **Dimethyl-aethantetracarbonsäureester** s. B. **18**, 1202.

Ueber **Diaethyl-aethantetracarbonsäureester** s. B. **21**, 2085.

Alkylendimalonsäuren. Die folgenden Säuren fasst man zweckmässig als Alkylendimalonsäuren auf: Methylen-, Aethylen-, Trimethylen-dimalonsäuren. Ihre Aethylester entstehen bei der Einwir-

kung von Methylenjodid, Aethylenbromid, Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester.

Methylendimalonsäureester, *Dicarboxyglutarsäureester*, *β-Propantetracarbonsäureester* $CH_2[CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, Sdep. 240° (100 mm), entsteht 1) aus Formaldehyd oder Methylenjodid (B. **22**, 3294) und Malonsäureester, 2) aus β-Propylentetracarbonsäureester durch Reduction (B. **23**, R. 240).

Aethylidendimalonsäureester $CH_3CH[CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$ entsteht durch Vereinigung von Aethylidenmalonsäureester (S. 447) mit Natriummalonsäureester.

Aethylendimalonsäureester, *Butantetracarbonsäureester* $(CO_2C_2H_5)_2CH{-}CH_2.CH_2{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht neben α-Trimethylendicarbonsäureester (s. d.) bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester (B. **19**, 2038).

Trimethylendimalonsäureester, *Pentantetracarbonsäureester* $(CO_2C_2H_5)_2CH{-}CH_2.CH_2.CH_2{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht neben Tetramethylendicarbonsäureester (s. d.) aus Trimethylenbromid und Natriummalonsäureester.

Wichtig ist, dass die Dinatriumverbindungen der Alkylendimalonsäureester durch Einwirkung von Brom oder Jod in Cycloparaffintetracarbonsäureester übergehen. Wie die Alkylendimalonsäuren durch Abspaltung von 2 CO_2 Gruppen Alkylendiessigsäuren liefern, so die aus den ersteren gewonnenen Cycloparaffintetracarbonsäuren: Cycloparaffindicarbonsäuren:

$$CH_2{<}\begin{matrix} CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2{<}\begin{matrix} C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ C(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2{<}\begin{matrix} CHCO_2H \\ \vdots \\ CHCO_2H \end{matrix}$$

Methylendimalonsäure — Trimethylentetracarbonsre — Trimethylendicarbonsre

$$\begin{matrix} CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_2-C(CO_2C_2H_5)_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CHCO_2H \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_2-CHCO_2H \end{matrix}$$

Aethylendimalonsäure — Tetramethylentetracarbonsre — Tetramethylendicarbo ns

$$CH_2{<}\begin{matrix} CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2 \\ CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2{<}\begin{matrix} CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \vdots \\ CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow CH_2{<}\begin{matrix} CH_2-CHCO_2H \\ \vdots \\ CH_2-CHCO_2H \end{matrix}$$

Trimethylendimalonsre — Pentamethylentetracarbons. — Pentamethylendicarb.

Propan-αββγ-tetracarbonsäure, *Malonsäure-diessigsäure* $(CO_2H)_2C(CH_2CO_2H)_2$ schmilzt bei 151° unter Zersetzung in CO_2 und Tricarballylsäure (S. 499). Ihr Aethylester, Sdep. 295° (20 mm), entsteht aus Natriumaethantricarbonsäureester und Chloressigester.

Durch Addition von Natriummalonsäure- und Natriumalkylmalonsäureester an Olefindicarbonsäureester entstehen Tetracarbonsäureester, aus denen Tetracarbonsäuren erhalten werden, die durch Abspaltung von CO_2 in Tricarballylsäuren (S. 499) übergehen (J. pr. Ch. [2], **35**, 349 B. **24**, 311; **24**, 2889; **26**, 364).

Propan-ααβγ-tetracarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2CH.CH(CO_2C_2H_5)CH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 203—204°, entsteht 1) aus Fumarsäureester und Natriummalonsäureester (vgl. Aethylidendimalonsäureester), 2) aus Monochlorbernsteinsäureester und Natriummalonsäureester (B. **23**, 3756; **24**, 596). Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Tricarballylsäure.

Butan-αβγδ-tetracarbonsäure $CH_2(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$, Schmp. 244°, aus α-Malon-tricarballylsäure. Dianhydrid, Schmp. 173° (B. **26**, 364; **27**, 1114).

B. Olefintetracarbonsäuren.

Aethylen- oder Dicarbintetracarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2C{=}C(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 58°, Sdep. 325°, entsteht 1) aus Dinatriummalonsäureester und Jod, 3) aus Chlormalonsäureester mit Natriumaethylat.

Propylen-$\alpha\alpha\beta\gamma$-tetracarbonsäure $CO_2HCH{=}C\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CH(CO_2H)_2\end{smallmatrix} + 2H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 191° unter Zers. in CO_2 und Pseudoaconitsäure, Schmp. 145 bis 150°. Ihr Aethylester entsteht aus Brommaleïnsäureester und Natriummalonsäureester.

Dicarboxylglutaconsäure-, Propylen-$\alpha\alpha\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester $CH(CO_2C_2H_5)_2.CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht aus Natriummalonsäureester und $CHCl_3$. Er wird durch Natriumamalgam in Dicarboxylglutarsäureester (S. 512) und durch Verseifen in Glutaconsäure (S. 457) übergeführt. Beim Erhitzen verwandelt er sich in ein δ-Lacton, Schmp. 93—94°, unter Abspaltung von Alkohol (B. **22**, 1419; **26**, R. 9):

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CH.CO_2C_2H_5 \\ \cdot \\ CH \\ \cdot\cdot \\ CO_2C_2H_5.C.COOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-C_2H_5OH} \begin{matrix} CO_2C_2H_5.C{=\!=}C{-}OC_2H_5 \\ \cdot \quad\quad \cdot \\ CH \quad O \\ \cdot\cdot \quad\quad \cdot \\ CO_2C_2H_5.C{-\!-}\;CO. \end{matrix}$$

VII. Die fünfwerthigen Alkohole oder Pentite und ihre Oxydationsproducte.

1. Fünfwerthige Alkohole, Pentite.

Ausser einem in der Natur vorkommenden Pentit sind die übrigen sämmtlich durch Reduction der entsprechenden Aldopentosen mit Natriumamalgam erhalten worden. Die Constitution der Pentite folgt aus der Constitution der Aldopentosen, aus denen sie entstehen (S. 534). Von den einfachsten Pentiten $C_5H_7(OH)_5{=}CH_2OH.\overset{*}{C}H(OH).CH(OH).\overset{*}{C}H(OH).CH_2OH$ lässt die Theorie fünf Modificationen voraussehen (vgl. S. 533), da die Formel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, die durch ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom getrennt sind: Zwei optisch active Modificationen, deren eine als l-Arabit bekannt ist, dann die Verbindung dieser beiden zu einer spaltbaren inactiven Modification, und zwei durch intramolecularen Ausgleich optisch inactive, nicht spaltbare Modificationen: Xylit und Adonit. Ueber die stereochemische Constitution der Pentite, vgl. S. 540.

1. **l-Arabit** $C_5H_7(OH)_5$, Schmp. 102°, dreht auf Zusatz von Borax zu seiner wässerigen Lösung links, entsteht durch Reduction der gewöhnlichen oder l-Arabinose (S. 515) und schmeckt süss (B. **24**, 538, 1839 Anm.)

2. **Xylit** $C_5H_7(OH)_5$, syrupartig, optisch inactiv, entsteht durch Reduction von Xylose (S. 515, B. **24**, 538; 1839 Anm.; R. 567).

3. **Adonit** $C_5H_7(OH)_5$, Schmp. 102°, optisch inactiv, findet sich in *Adonis vernalis* und entsteht durch Reduction von Ribose (S. 515, B. **26**, 633).

4. **Rhamnit** $CH_3.C_5H_6(OH)_5$, Schmp. 121°, rechts drehend, entsteht aus Rhamnose durch Reduction (S. 515, B. **23**, 3103).

2. Tetraoxyaldehyde, Aldopentosen.

Die Tetraoxyaldehyde, die ersten Oxydationsproducte fünfsäuriger Alkohole, sind genetisch verknüpft mit den Pentaoxyaldehyden oder Aldohexosen, der ersten Klasse der Kohlehydrate im engeren Sinne (S. 548), denen die Aldopentosen auch im chemischen Verhalten ungemein ähnlich sind. Während früher die Kohlehydrate eine Sonderstellung im Gebiete der aliphatischen Chemie einnahmen, sind sie jetzt in innige Beziehungen zu einfacheren Körperklassen getreten. Alle Aldehyd- und Ketonalkohole, die als erste Oxydationsproducte der einfachsten Vertreter der mehrwerthigen Alkohole aufgefasst werden können, enthalten wie die Kohlehydrate im engeren Sinne neben Kohlenstoff: Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie das Wasser, z. B.:

$CHO \cdot CH_2OH$	$CHO \cdot CHOH \cdot CH_2OH$	$CHO \cdot [CHOH]_2 \cdot CH_2OH$	$CHO \cdot [CHOH]_3 \cdot CH_2OH$	$CHO \cdot [CHOH]_4 \cdot CH_2OH$
Glycolylaldehyd	Glycerose	Erythrose	Arabinose	Glucose
(Diose, $C_2H_4O_2$)	(Triose, $C_3H_6O_3$)	(Tetrose, $C_4H_8O_4$)	(Pentose, $C_5H_{10}O_5$)	(Hexose, $C_6H_{12}O_6$).

Die einfachsten Kohlehydrate sind also Aldehydalkohole, wie die genannten, oder Ketonalkohole wie die Fructose $CH_2OH.CO.[CHOH]_3.CH_2OH$ (S. 529).

Mit den Aldohexosen haben die Aldopentosen folgende Reactionen gemein: 1) Sie liefern bei der Reduction mit Natriumamalgam Alkohole: die *Pentite*. 2) Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern sie Oxycarbonsäuren: *Tetraoxymono-* und *Trioxydicarbonsäuren*. 3) Durch schrittweise Behandlung mit Blausäure und Salzsäure gehen sie in Pentaoxysäuren über, deren Lactone sich zu Hexosen reduciren lassen (S. 541), wodurch demnach der Aufbau einer Hexose aus der entsprechenden Pentose verwirklicht ist. 4) Mit Phenylhydrazin liefern sie Hydrazone und charakteristische Dihydrazone: *Osazone*. 5) Sie reduciren Fehling'sche Lösung.

Dagegen werden die Aldopentosen 1) durch Hefe nicht vergohren, 2) liefern sie mit HCl oder verdünnter SO_4H_2 destillirt Furfurol oder Alkylfurfurole, eine Reaction, die sich zur quantitativen Bestimmung der Aldopentosen verwerthen lässt (B. **25**, 2912) und 3) ergeben sie mit Phoroglucin und Schwefelsäure erhitzt eine kirschrothe Färbung.

Bildungsweisen. Die Bildung der Aldopentosen aus Naturproducten wird bei den einzelnen Aldopentosen erörtert. Dagegen soll hier eine Reaction abgehandelt werden, welche eine allge-

meine Umwandlung von Aldohexosen in Aldopentosen zu ermöglichen verspricht.

Behandelt man d-Glucosoxim (S. 528) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man Pentacetylgluconsäurenitril, das mit Alkalilauge und dann mit Salzsäure behandelt erst Blausäure und hierauf die Acetylgruppen abgibt, um in d-Arabinose überzugehen (Wohl, B. **26**, 740):

CH=N(OH)		CN		
H.C.OH		HCOCOCH$_3$		H.CO
HO.C.H	⟶	CH$_3$COOCH	⟶	HO.C.H
H.C.OH		HCOCOCH$_3$		H.C.OH
H.C.OH		HCOCOCH$_3$		H.C.OH
CH$_2$OH		CH$_2$OCOCH$_3$		CH$_2$OH
d-Glucosoxim		Pentacetylglyconsäurenitril		d-Arabinose.

Die d-Arabinose ist die erste synthetisch gewonnene Aldopentose, da sich die d-Glucose (S. 531) synthetisch darstellen lässt.

Von den Aldopentosen der Formel $CH_2(OH).\overset{*}{C}H(OH).\overset{*}{C}H(OH).\overset{*}{C}H(OH).CHO$ mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen lässt die Theorie acht optisch active isomere und vier spaltbare optisch inactive, racemische oder [d+l] Modificationen voraussehen (S. 534).

1. **Arabinose** $C_4H_5(OH)_4.CHO$ ist in drei Modificationen bekannt: **l-Arabinose**, *Pectinose*, Schmp. 160°, wird durch Kochen von Kirschgummi mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Sie liefert bei der Reduction l-Arabit (S. 513), bei der Oxydation l-Arabonsäure (S. 516) und l-Trioxyglutarsäure (Schmp. 127°), mit Salzsäure erhitzt Furfurol. Sie ist rechtsdrehend und reducirt Fehling'sche Lösung. **Methyl-l-arabinosid** $C_5H_{11}O_5.CH_3$, Schmp. 169—171° (B. **26**, 2407), mit CH_3OH und HCl. **l-Arabinosazon** $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$ (B. **24**, 1840 Anm.), Schmp. 160°. **l-Arabinosoxim**, Schmp. 132—133° (B. **26**, 743). **Arabinoson** s. B. **24**, 1840 Anm.

d-Arabinose entsteht aus d-Glucosoxim durch Abbau (s. o.); sie ist linksdrehend. **d-Arabinosazon**, Schmp. 160°. **d-Arabinose-diacetamid** $C_5H_{10}O_4(NH.CO.CH_3)_2$, Schmp. 187°.

[d+l] **Arabinose** entsteht durch Vereinigung der beiden optisch activen Arabinosen. [d+l] **Arabinosazon**, Schmp. 163°.

2. **Xylose**, *Holzzucker* $C_4H_5(OH)_4.CHO$ entsteht aus Holzgummi (B. **22**, 1046; **23**, R. 15) und aus Maiskolben (B. **24**, 1657) durch Kochen mit verdünnten Säuren. Sie ist rechtsdrehend, liefert bei der Reduction den inactiven Xylit (S. 513), durch Oxydation Xylonsäure (S. 516) und inactive Trioxyglutarsäure (Schmp. 152°), durch CNH l-Gulonsäure (S. 543). **Xylosazon**, Schmp. 160°.

3. **Ribose** $C_4H_5(OH)_4.CHO$ entsteht aus l-Arabinose, indem man dieselbe zu l-Arabonsäure (S. 516) oxydirt, diese durch Erhitzen mit Pyridin in Ribonsäure (S. 516) umlagert und die letztere reducirt (B. **24**, 4220).

4. **Rhamnose**, *Isodulcit* $CH_3[CHOH]_4CHO + H_2O$, Schmp. 93°, entsteht aus verschiedenen ihrer in der Natur vorkommenden Glucoside: *Quercitrin*, *Xanthorhamnin* und *Hesperidin* durch Spaltung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Durch Destillation mit Schwefelsäure entsteht aus Rhamnose *α-Methylfurfurol* (B. **22**, R. 751), durch Reduction Rhamnit, durch Oxydation l-Triogyglutarsäure (Schmp. 127°)

und durch CNH und Salzsäure Rhamnosecarbonsäure (S. 544; B. **22**, 1702). Hydrazon, Schmp. 159⁰. Osazon, Schmp. 180⁰ (B. **20**, 2574).

5. **Chinovose** $CH_3[CHOH]_4CHO$, isomer mit Rhamnose, ist ein Spaltungsproduct des in den China- und Cinchonaarten vorkommenden Chinovins durch HCl Säure. Osazon, Schmp. 193—194⁰ (B. **26**, 2417).

6. **Fucose** $C_6H_{12}O_5$, isomer mit Rhamnose, entsteht aus *Seetang* (Fucus-Arten) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

3. Tetraoxymonocarbonsäuren.

Derartige Säuren entstehen aus Aldopentosen durch Oxydation mit Bromwasser oder verdünnter Salpetersäure. Sie bilden leicht Lactone, von denen einige bei der Reduction Pentosen liefern. Sie gehen bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure theilweise in Dicarbonsäuren über. Bei der Reduction mit HJ Säure liefern einige von ihnen Lactone von Monoxyparaffincarbonsäuren. Sämmtliche bekannte Säuren sind optisch activ.

Tetraoxy-n-valeriansäuren lässt die Theorie so viele voraussehen, als Aldopentosen der gleichen Kohlenstoffzahl, also 8 optisch active, von denen 3 bekannt sind und vier [d+l] Modificationen.

1. l-**Arabonsäure** $CO_2H[CHOH]_3CH_2OH$ entsteht aus l-Arabinose (B. **21**, 3007). Sie liefert leicht ein Lacton $C_5H_8O_5$, Schmp. 95—98⁰, und durch Oxydation l-*Trioxyglutarsäure*. Phenylhydrazid, Schmp. 215⁰ (B. **23**, 2627; **24**, 4219). Mit wässerigem Pyridin geht sie theilweise in die isomere

2. **Ribonsäure** über, die unter denselben Bedingungen sich theilweise in Arabonsäure zurückverwandelt. Ribonsäurelacton $C_5H_8O_5$, Schmp. 72—76⁰ (B. **24**, 4217). Phenylhydrazid, Schmp. 162—164⁰. Arabon- und Ribonsäure drehen links.

3. **Xylonsäure** aus Xylose mit Brom (A. **260**, 307).

4. **Rhamnonsäure**, aus Rhamnose mit Brom, geht sofort in das Rhamnonsäurelacton $C_6H_{10}O_5$, Schmp. 150—151⁰, über (B. **23**, 2992; A. **271**, 73).

5. **Saccharinsäure** entsteht beim Kochen oder längerem Stehen von Dextrose und Laevulose oder aus Invertzucker mit Kalkmilch (B. **15**, 2954). Sie bildet leicht ein bitter schmeckendes Lacton, das **Saccharin** $CH_2(OH).\overset{\text{O}}{C}H.CH(OH).\overset{\text{CO}}{C}(OH).CH_3$ (O und CO durch Strich verbunden), Schmp. 160⁰, das durch HJ Säure zu α-Methyl-γ-valerolacton oder αγ-Dimethylbutyrolacton (S. 341) reducirt wird (A. **218**, 373). Phenylhydrazid, Schmp. 165⁰. Isomer mit Saccharin sind:

6. **Isosaccharin** $C_6H_{10}O_5$, Schmp. 95⁰, liefert mit HJ Säure ebenfalls αγ-Dimethylbutyrolacton, und **Metasaccharin** $C_6H_{10}O_5$, Schmp. 141—142⁰, liefert mit HJ Säure γ-n-Caprolacton (S. 340). Beide entstehen bei der Behandlung von Milchzucker mit Kalk (B. **18**, 631, 2514; **26**, 1651).

4. Trioxydicarbonsäuren.

Trioxy-n-glutarsäuren $CO_2H.[CHOH]_3.CO_2H$ können der Theorie nach vier stereochemische Modificationen existiren, die den vier Pentiten (S. 513) entsprechen, ausserdem eine spaltbare inactive Modification.

l-**Trioxyglutarsäure**, Schmp. 127⁰, entspricht der l-Arabinose, aus der sie durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht (B. **24**, 4214). Ausserdem wird sie durch Oxydation von Rhamnose (B. **22**, 1699) und Sorbinose (B.

21, 3276) gebildet. **Trioxyglutarsäure**, Schmp. 152°, durch Oxydation von Xylose, inactiv, entspricht dem Xylit (S. 513). **Trioxyglutarsäure**, durch Oxydation von Ribose, inactiv, geht leicht in eine inactive **Lactonsäure** $C_5H_6O_6$, Schmp. 170—171° über (B. **24**, 4222); sie entspricht dem Adonit (S. 513).

Saccharonsäure $CO_2H.CH(OH).CH(OH).C(OH)(CH_3)CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Saccharin (S. 516) mit Salpetersäure. Sie ist in Wasser leicht löslich, bildet Krystalle, und geht im Exsiccator sowie beim Erwärmen in das linksdrehende Lacton **Saccharon** $CO_2H.CHOCH(OH).C(OH)<{}^{CO}_{CH_3}$, Schmp. 145—156°, über (A. **218**, 363). Durch HJ Säure liefert das Lacton α-Methylglutarsäure (S. 444).

Trioxyadipinsäure $C_4H_5(OH)_3(CO_2H)_2$, schmilzt bei 146° unt. Zers., entsteht aus Metasaccharin durch Oxydation, liefert durch Reduction Adipinsäure (S. 445) (B. **18**, 1555).

5. Triketondicarbonsäuren. **Acetondioxalester**, *Xanthochelidonsäurediaethylester* $CO[CH_2CO.CO_2C_2H_5]_2$, Schmp. 103—104°, entsteht aus Aceton, Oxalester und Natriumaethylat und geht durch Salzsäure in den **Chelidonsäureester** $CO<{}^{CH=C}_{CH=C}>O\,{}^{CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5}$, Schmp. 63°, über. Verwandt mit dieser Säure sind einige andere Säuren, die sich ebenfalls von dem sog. *Pyron* $CO<{}^{CH=CH}_{CH=CH}>O$ ableiten.

6. Dioxytricarbonsäuren.

Desoxalsäure $CO_2H.CHOH.C(OH)(CO_2H)_2$, zerfliessliche krystallinische Masse. Sie wird aus ihrem **Triaethylester** $CO_2C_2H_5.CHOH.C(OH).(CO_2C_2H_5)_2$, Schmp. 85° dargestellt, welcher durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalester entsteht.

Beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung oder beim Erhitzen des Esters mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100°, zerfällt die Desoxalsäure in CO_2 und Traubensäure (S. 504):

$$\begin{array}{c} HO.C<{}^{CO_2H}_{CO_2H} \\ | \\ HO.CH-CO_2H \\ \text{Desoxalsäure} \end{array} = \begin{array}{c} HO.CH-CO_2H \\ | \\ HO\,CH-CO_2H \\ \text{Traubensäure.} \end{array} + CO_2$$

Die zwei Hydroxyle des Desoxalsäureesters können durch Säureradicale vertreten werden. Beim Erhitzen mit HJ Säure wird die Desoxalsäure unter Abspaltung von CO_2 zu Bernsteinsäure reducirt.

Oxycitronensäure $C_6H_8O_8 = C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$, Dioxytricarballylsäure findet sich neben Aconitsäure, Tricarballylsäure und Citronensäure im Rübensafte und entsteht aus Chlorcitronensäure (aus Aconitsäure mit ClOH) durch Kochen mit Alkalien oder Wasser (B. **16**, 1078).

Dioxypropantricarbonsäure $C_6H_8O_8 = C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$ entsteht durch Oxydation von Isosaccharin mit Salpetersäure, als ein dicker Syrup. Bei 100° spaltet sie CO_2 ab, unter Bildung von Dioxyglutarsäure $C_3H_4(OH)_2(CO_2H)_2$, die verschieden ist von der aus Glutaconsäure entstehenden Dioxyglutarsäure (B. **18**, 2514). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor wird sie in Glutarsäure $C_3H_6(CO_2H)_2$ verwandelt.

7. Monoketontetracarbonsäuren. **Aconitoxalsäureester**

$$\begin{array}{cccc} CO_2C_2H_5 & CO_2H & CO_2C_2H_5 & CO_2C_2H_5 \\ CH= & =C- & -CH- & -CO \end{array}$$ vgl. S. 500.

8. Pentacarbonsäuren.

Propanpentacarbonsäure $(CO_2H)_2CH.C(CO_2H)_2.CH_2CO_2H$ schmilzt bei 149—150°, entsteht aus ihrem Pentaaethylester, dem Einwirkungsproduct von Natriummalonsäureester auf Chloraethantricarbonsäureester (S. 498).

Butanpentacarbonsäureester $CO_2C_2H_5.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_C(CO_2C_2H_5)_2.CH_2CO_2C_2H_5$, Sdep. 216—218° (16 mm), entsteht aus Chlorbernsteinsäureester und Natriumaethenyltricarbonsäureester.

Anhang. **Höhere Polycarbonsäureaethylester** wurden aus Natrium-propan-pentacarbonsäureester mit Chlormalonsäureester und Chlorpentanpentacarbonsäureester erhalten: **Butanheptacarbonsäureester** $C_4H_3(CO_2C_2H_5)_7$, Sdep. 280-285° (130 mm). **Hexandekacarbonsäureester** $C_6H_4(CO_2C_2H_5)_{10}$, gelbliches Oel. **Octantesserakaidekacarbonsäureester** $C_8H_4(CO_2C_2H_5)_{14}$, der höchste bekannte Carbonsäureester entsteht aus Natriumbutanheptacarbonsäureester mit Chlor-butanheptacarbonsäureeester und bildet ein dickes Oel (B. **21**, 2111).

VIII. Sechs- und mehrwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1A. Sechswerthige Alkohole, Hexaoxyparaffine, Hexite.

Die sechswerthigen Alkohole stehen in der nächsten Beziehung zu der ersten Klasse der Zuckerarten (S. 548) im engeren Sinne, den sog. Glucosen, denen sie sich auch in ihren Eigenschaften nähern; so zeigen sie wie die Glucosen einen süssen Geschmack, reduciren jedoch Fehling'sche Lösung nicht und werden nicht durch Hefe vergohren. d-Mannit, d-Sorbit und Dulcit finden sich in der Natur vor, diese drei, sowie einige andere Hexite sind durch Reduction entsprechender Glucosen: Aldo- und Ketohexosen mit Natriumamalgam erhalten worden (vgl. Pentite). Durch gemässigte Oxydation werden sie in Glucosen übergeführt.

Die einfachsten Hexite mit sechs Kohlenstoffatomen im Molecül enthalten vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Nach der Theorie von van t'Hoff und Le Bel sind von einem solchen Körper 10 einfache raumisomere Formen denkbar (S. 536, 537).

1. **Mannit** $CH_2OH[CH.OH]_4CH_2OH$ existirt in drei Modificationen: *Rechts-* oder *d-Mannit*, *Links-* oder *l-Mannit* und der Vereinigung beider, dem inactiven *[d+l] Mannit.* Letzterer ist identisch mit dem aus synthetischer *a-Acrose* oder *[d+l]Fructose* dargestellten *a-Acrit* und bildete den Ausgangspunkt zur Synthese zahlreicher Verbindungen der Mannitreihe (B. **23**, 373), ferner des *Traubenzuckers* (S. 527) und *Fruchtzuckers* (S. 529), wie bei diesen Verbindungen eingehend erörtert werden wird.

Gewöhnlicher oder **d-Mannit** (S. 537), Schmp. 166°, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, deren eingetrockneter Saft die Manna darstellt. Aus letzterer wird er durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation gewonnen. Er bildet sich bei der schleimigen Gährung von Rohrzucker und wird künstlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf d-Mannose (S. 526) und Fruchtzucker oder d-Fructose (S. 529) erhalten (B. **17**, 227).

Der Mannit krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Wasser in grossen rhombischen Prismen. Schmeckt sehr süss. Seine Lösung ist bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend. Durch gemässigte Oxydation von Mannit mit Salpetersäure entstehen Fruchtzucker (früher als Mannitose bezeichnet, B. **20**, 831) und d-Mannose (B. **21**, 1805). Durch stärkere Oxydation werden d-Mannozuckersäure (B. **24**, R. 763, S. 546), **Erythritsäure und Oxalsäure** gebildet. Durch HJ Säure wird d-Mannit zu sec. Hexyljodid reducirt.

Mannitan $C_6H_{12}O_5$ entsteht aus d-Mannit bei 200°. **Mannid** $C_6H_{10}O_4$, Schmp. 87°, Sdep. 176° (30 mm), das zweite innere Anhydrid des d-Mannits, entsteht aus dem letzteren durch Destillation unter vermindertem Druck.

Ester: **Dichlorhydrin** $C_6H_8Cl_2(OH)_4$, Schmp. 174°, und **Dibromhydrin**, Schmp. 178°, entstehen aus d-Mannit beim Behandeln mit conc. HCl oder HBr Säure.

Nitromannit $C_6H_8(ONO_2)_6$, Schmp. 108°, der Hexasalpetersäureester des Mannits, wird durch Auflösen von Mannit in einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und verpufft; durch Schlag explodirt er sehr heftig. Durch Alkalien, wie auch Schwefelammonium, wird aus ihm wieder Mannit zurückgebildet.

Hexacetyl-d-mannit $C_6H_8(OCOCH_3)_6$, Schmp. 119° (B. **12**, 2059). **Hexabenzoylmannit**, Schmp. 149°.

Links- oder **l-Mannit** (S. 537) entsteht aus l-Mannose (aus l-Arabinosecarbonsäure, S. 542) durch Reduction mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung (B. **23**, 375). Er ist dem gew. Mannit ganz ähnlich, schmilzt aber etwas niedriger (163—164°) und ist **bei Gegenwart von Borax linksdrehend.**

Inact. Mannit, [d+l] **Mannit**, Schmp. 168°, entsteht in gleicher Weise aus inact. Mannose (aus i-Mannonsäure) und ist identisch mit dem synthetisch dargestellten α-Acrit aus α-Acrose (S. 530; B. **23**, 383). Er ist dem gew. Mannit ganz ähnlich, ist aber in wässeriger Lösung auch bei Gegenwart von Borax inactiv. Durch Salpetersäure wird er zu inactiver Mannose und inactiver Mannonsäure oxydirt, welche letztere in d- und l-Mannonsäure gespalten werden kann (B. **23**, 392). d- und l-Mannonsäurelacton lassen sich zu d- und l-Mannose und diese zu d- und l-Mannit reduciren. Sämmtliche genannte Verbindungen sind auf diesem Weg synthetisch dargestellt worden.

2. **d-Sorbit** $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + H_2O$, Schmp. 75°, schmilzt wasserfrei bei 104—109°, findet sich im Saft der Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia* und entsteht durch Reduction der d-Glucose, sowie neben d-Mannit durch Reduction der d-Fructose (S. 529) (B. **23**, 2623). Mit HJ Säure wird er zu sec. Hexyljodid reducirt.

l-Sorbit (S. 536), Schmp. 75°, wird durch Reduction von l-Gulose (S. 529) erhalten (B. **24**, 2144).

3. **Dulcit Melampyrin** $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$, Schmp. 188°, findet sich in verschiedenen Pflanzen und wird aus der Dulcitmanna (aus Madagascar stammend) gewonnen. Künstlich wird er durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *Milchzucker* (S. 552) und *d-Galactose* (S. 529) erhalten. Er krystallisirt in grossen monoklinen Prismen von süsslichem Geschmack, löst sich schwerer in Wasser als Mannit und ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich. Seine Lösung bleibt auch bei Zusatz von Borax optisch inactiv (B. **25**, 2564). Beim Erhitzen mit HJ Säure entsteht dasselbe Hexyljodid wie aus Mannit. Mit Salpetersäure oxydirt bildet Dulcit Schleimsäure. Intermediär entsteht ein Aldehydkörper, der mit 2 Mol. Phenylhydrazin ein Osazon $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ bildet (B. **20**, 1091). **Hexacetyldulcit**, Schmp. 171°.

4. **Rhamnohexit** $CH_3.[CH.OH]_5.CH_2OH$, Schmp. 173°, aus Rhamnohexose (S. 529) mit Natriumamalgam (B. **23**, 3106).

1B. Siebenwerthige Alkohole: **Perseït** oder **Mannoheptit** ist in drei Modificationen bekannt: d-Mannoheptit, l-Mannoheptit und [d+l] Mannoheptit, von denen der d-Mannoheptit oder Perseït in *Laurus persea* vorkommt und wie die beiden anderen Modificationen durch Reduction der entsprechenden Mannoheptosen erhalten wird (B. **23**, 936, 2231). Der [d+l] Mannoheptit entsteht auch beim Vermischen gleichgrosser Mengen von d- und l-Mannoheptit (A. **272**, 189). Durch Reduction mit HJ Säure geht er in Hexahydrotoluol über (B. **25**, R. 503).

d- und l-Mannoheptit schmelzen bei 187° und sind optisch activ, [d+l] Mannoheptit schmilzt bei 203°.

α-Glucoheptit $CH_2OH(CHOH)_5CH_2OH$, Schmp. 127—128° aus α-Glucoheptose (S. 531, A. **270**, 81).

Anhydro-ennea-heptit $C_9H_{18}O_6$, Schmp. 156°, entsteht aus Aeton und Formaldehyd mit Kalk und Wasser, er ist ein Anhydrid des siebenwerthigen Alkohols $[CH_2OH]_3$:C.CH(OH).C:$[CH_2OH]_3$ (B. **27**, 1089).

1C. Achtwerthige Alkohole: **α-Glucooctit** $CH_2OH[CHOH]_6.CH_2OH$, Schmp. 141°, aus α-Glucooctose (S. 531, A. **270**, 98). **d-Mannooctit** $CH_2OH[CHOH]_6CH_2OH$, Schmp. 258°, aus Mannooctose, ist in Wasser schwer löslich.

1D. Neunwerthige Alkohole: **Gluconónit** $C_9H_{20}O_9$, Schmp. 194°, aus Gluconónose (A. **270**, 107).

2. und 3. Penta-, Hexa-, Hepta- und Octooxy-Aldehyde und -Ketone.

Zu den Pentaoxyaldehyden und Pentaoxyketonen, den ersten Oxydationsproducten der sechswerthigen Alkohole, gehören die seit langer Zeit schon bekannten Vertreter der ersten Klasse der sog. Kohlenhydrate (S. 548), die unter Wasseraufnahme aus den verwickelter zusammengesetzten Kohlenhydraten, den sog. Saccharobiosen (S. 549) wie Rohrzucker, Maltose und Milchzucker und aus den Polysacchariden (S. 554): Stärke, Dextrin, Cellulose und anderen sich bilden. Der wichtigste Zucker der ersten Klasse ist der

Traubenzucker, der neben Fruchtzucker durch Hydrolyse des Rohrzuckers und als letztes Product der Hydrolyse, der Stärke und des Dextrins auftritt. In diesem Zusammenhang sind uns Traubenzucker und Fruchtzucker früher schon bei dem Aethylalkohol und dessen Entstehung durch geistige Gährung begegnet (S. 121).

Aus der leichten Oxydirbarkeit einiger Glucosen zu Monocarbonsäuren und der Reduction zu sechswerthigen Alkoholen hatte man auf den Aldehydcharakter der Verbindungen geschlossen. Die Vermuthung, dass auch Ketonalkohole sich unter den Glucosen fänden, wurde zuerst 1880 von Zincke ausgesprochen (B. **13**. 641, Anm.). 1885 bewies Kiliani durch die Untersuchung der CNH Additionsproducte, dass der Traubenzucker als Aldehydalkohol, der Fruchtzucker als Ketonalkohol anzusehen sei. Man unterscheidet daher Aldosen und Ketosen. Derselbe Forscher zeigte später, dass die Arabinose eine Aldopentose ist und legte damit den Grund zu einer Erweiterung des Begriffes der Kohlenhydrate. Noch fehlte die Methode zur Synthese. Zwar hatte man aus dem Formaldehyd zuckerähnliche Substanzen erhalten (S. 530), aber erst E. Fischer lehrte daraus einen bestimmten Zucker, die α-Acrose abscheiden, die, wie später besprochen werden wird, in seiner Hand zum Ausgangspunkt für die Synthese des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers wurde. E. Fischer ermittelte in der Reduction der Lactone der Polyoxycarbonsäuren zu Oxyaldehyden oder Aldosen die Methode, um auch aus synthetisch durch Addition von Blausäure an Aldosen und darauf folgende Verseifung gewonnenen Polyoxycarbonsäuren: kohlenstoffreichere Oxyaldehyde, also Kohlenhydrate zu bereiten. Man gelangt so schrittweise zu Kohlenhydraten, welche sieben, acht und neun Kohlenstoffatome im Molecül enthalten (S. 530).

Für die Abscheidung und Erkennung der meist schlecht krystallisirenden Glucosen leistete das Phenylhydrazin, wie ebenfalls E. Fischer entdeckte, die besten Dienste. Wohl lehrte die Oxime der Aldosen zum Abbau derselben verwerthen (S. 515).

Der Glucosecharakter einer Verbindung ist wesentlich durch ihre Constitution als Aldehydalkohol -CH(OH).CHO oder als Ketonalkohol -CO.CH_2OH bedingt, wobei die Aldehyd- und Ketongruppe mit der oder den Alkoholgruppen unmittelbar verbunden ist. Es giebt daher Glucosen nicht nur mit sechs, sondern auch mit einer kleineren oder grösseren Anzahl von Sauerstoffatomen. Man bezeichnet dieselben nach der Zahl der Sauerstoffatome. Die einfachste Aldose, der Glycolylaldehyd CH_2OH.CHO wäre eine Aldodiose. Der Glycerinaldehyd CH_2OH.CHOH.CHO und das Dioxyaceton CH_2OH.CO.CH_2OH wären eine Aldotriose und eine Ketotriose (S. 466). Der Aldehyd und das Keton des Erythrits: eine Aldo- und Ketotetrose, wie dies schon bei den Pentosen (S. 514) kurz entwickelt wurde. An die Pentosen schliessen sich die Hexosen, zu denen die wahren einfachsten Zuckerarten: *Traubenzucker, Fruchtzucker* und die *Galactose* gehören. Auf die Hexosen folgen Heptosen, Octosen, Nonosen u. s. w.

Neben die schon lange bekannten Hexosen: **Traubenzucker, Fruchtzucker** und **Galactose** sind durch E. Fischer's Untersuchungen so viele andere getreten, dass die Hexosen getrennt von den höheren Kohlenhydraten im unmittelbaren Anschluss an die ihnen entsprechenden sechssäurigen Alkohole abgehandelt werden sollen. Auf sie folgen die Heptosen, Octosen und Nonosen, sowie die Oxydationsproducte dieser Aldehyd- und Ketonalkohole: *Polyoxymono-*, *Polyoxyaldehydo-* und *Polyoxypolycarbonsäuren.* Dann erst stellen wir die Anhydride der Hexosen: die höheren Kohlenhydrate, die Saccharobiosen und die Polysaccharide zusammen (S. 548).

2A. Pentaoxyaldehyde und 3A. Pentaoxyketone: Hexosen, Glucosen, Monosen.

Vorkommen. Einige Hexosen finden sich in freiem Zustand weit verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in reifen Früchten. Ester der Glucosen (von γλυκύς süss) mit organischen Säuren kommen ebenfalls sehr häufig in Pflanzen vor; sie werden Glucoside genannt, z. B. Salicin, Amygdalin, Coniferin, die Gerbstoffe: Traubenzuckerester der Gerbsäuren u. a. m. Durch Fermente, Säuren oder Alkalien werden die Glucoside in ihre Componenten gespalten.

Bildungsweisen. 1) Hexosen entstehen durch hydrolytische Spaltung von Di- und Polysacchariden, sowie Glucosiden durch Fermente (S. 122) und beim Kochen mit verdünnten Säuren. 2) Künstlich sind d-Mannose (S. 526) und Fruchtzucker oder d-Fructose durch gelinde Oxydation von gewöhnlichem oder d-Mannit erhalten worden. 3) Von hervorragender Bedeutung ist die Bildung der Glucosen durch Reduction der Polyoxymonocarbonsäurelactone mit Natriumamalgam (E. Fischer, B. **23**, 930). 4) Durch unmittelbare Synthese sind verschiedene optisch inactive Hexosen vor allem die α-Acrose oder [d+l] Fructose (S. 530) durch Condensation von Formaldehyd CH_2O und Glycerinaldehyd erhalten worden. Die von E. Fischer auf diesem Weg hergestellte [d+l] Fructose bildete den Ausgangskörper zum völligen Aufbau des in der Natur vorkommenden Mannits, des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers.

Eigenschaften. Die Hexosen sind meist krystallinische, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Substanzen von süssem Geschmack. Die in der Natur vorkommenden Vertreter der Hexosen drehen in der Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links oder rechts. Künstlich hat man von den wichtigeren, im Pflanzenreich vorkommenden Hexosen die Spiegelbildisomeren darstellen können und durch Vereinigung zusammengehöriger

Rechts- und Links-Hexosen optisch inactive [d+l] Hexosen gewonnen, von denen eine, die [d+l] Fructose oder α-Acrose, wie oben erwähnt, unmittelbar synthetisch dargestellt worden ist.

Umwandlungen. Die Hexosen zeigen die allgemeinen Reactionen der Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Der *alkoholische* Charakter der Hexosen äussert sich in folgenden Reactionen: 1) Der alkoholische Wasserstoff der Glucosen kann durch Metalle ersetzt werden, namentlich durch Behandlung mit Kalk, Baryt, Bleioxyd unter Bildung von Saccharaten, die den Alkoholaten (S. 127) entsprechen und durch Kohlensäure wieder zerlegt werden (S. 551).

2) Behandelt man die alkoholischen Lösungen der Hexosen mit gasförmiger Salzsäure, so entstehen Aether der Hexosen: Glucoside der Alkohole (B. **26**, 2400), während sich die Aldosen mit Mercaptanen durch HCl vereinigen zu Mercaptalen (S. 201), die gut krystallisiren (B. **27**, 674).

3) Der Wasserstoff der Hydroxyle kann leicht durch Säureradicale vertreten werden. Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure (S. 297) entstehen Salpetersäureester, gew. als Nitrokörper bezeichnet (S. 463, 556). Die Acetylester werden am besten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (oder etwas $ZnCl_2$) gewonnen, wobei bis 5 Acetylgruppen eingeführt werden können (B. **22**, 2207). Leichter entstehen die Benzoylester beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (S. 298), wobei ebenfalls Pentabenzoylverbindungen entstehen (B. **22**, R. 668; **24**, R. 971).

Da die Elementaranalyse keine sichere Entscheidung über die Zahl der eingetretenen Acidylgruppen giebt, so bestimmt man dieselben durch Verseifen mit titrirten Alkalilösungen oder besser mit Magnesia (B. **12**, 1531). Oder man zerlegt die Essigester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und titrirt die überdestillirte Essigsäure (B. **220**, 217; B. **23**, 1442). Der Nachweis von Hydroxylen in den Glucosen kann auch mittelst Phenylisocyanat geschehen, mit dem sie sich zu Carbanilsäureestern (S. 298) verbinden (B. **18**, 2606).

4) Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure SO_3ClH auf die Glucosen entstehen, ähnlich wie aus den Alkoholen, Aetherschwefelsäuren (B. **17**, 2457). 5) Beim Erwärmen mit Anilinen entstehen durch Ersatz eines Hydroxyls Anilide der Glucosen (B. **21**, R. 399).

Der *aldehydische* und *Ketoncharakter* der Hexosen tritt in folgenden Reactionen hervor:

1) Durch *Reduction* (Einwirkung von Natriumamalgam) werden sie in die entsprechenden sechswerthigen Alkohole übergeführt; aus d-Mannose und d-Fructose entsteht d-Mannit, aus Galactose Dulcit, aus d-Glucose (Traubenzucker) d-Sorbit.

2) Die *Oxydation* der Hexosen erfolgt nicht an der Luft, sondern erst durch Oxydationsmittel. Sie wirken demnach schwach *reducirend*, fällen die edlen Metalle aus ihren Salzlösungen, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Besonders charakteristisch ist ihr Vermögen, aus alkalischen Lösungen von Kupferoxydsalzen beim Erwärmen Kupferoxydul zu fällen, wobei 1 Mol. der Hexosen ungefähr 5 Atome Kupfer als Cu_2O ausscheidet. Es beruht hierauf das gew. massanalytische Verfahren zur Bestimmung der Glucosen mittelst der Fehling'schen Lösung. Von den Di- und Polysacchariden reduciren nur Maltose und Milchzucker beim Erhitzen; die anderen müssen zunächst in Glucosen umgewandelt werden (S. 550).

Zur Darstellung der *Fehling'schen Lösung* löst man genau 34,64 gr krystallisirtes Kupfersulfat in Wasser, fügt 200 gr Seignettesalz (S. 506) und 600 ccm Natronlauge (vom spec. Gew. 1,12) hinzu und verdünnt die Lösung auf 1 Liter. 10 ccm dieser Lösung bedürfen zur vollständigen Reduction 0,05 g der Hexose. Da das Ende der Reaction nur schwierig zu erkennen ist, so empfiehlt es sich zuweilen das abgeschiedene Kupferoxydul zu wägen (B. **13**, 826). Ueber die Bestimmung der Hexosen mittelst Kupfercarbonatlösung s. B. **23**, 1035.

Durch gemässigte Oxydation mittelst Chlor- und Bromwasser oder Silberoxyd werden die Aldohexosen zunächst in die entsprechenden Monocarbonsäuren verwandelt (S. 540). Durch stärkere Oxydation geben die Hexosen (wie auch fast alle Kohlenhydrate) Zuckersäure oder Schleimsäure; nur aus Milchzucker entstehen beide Säuren zugleich (S. 552).

Bei einigen Reactionen zeigen die Aldohexosen ein von den gew. Aldehyden abweichendes Verhalten. So reagiren sie nicht auf sog. fuchsinschweflige Säure (S. 189); ferner zeigen die sog. Pentaacetyl- und Pentabenzoylderivate der Dextrose und Galactose nicht mehr den Aldehydcharakter (B. **21**, 2842; **22**, R. 669). Man hat daher angenommen, dass die Hexosen eine aethylenoxyd- oder lactonähnliche Constitution besitzen (B. **22**, 2211; **21**, 2841; **23**, 2114; **26**, 2403).

3) Durch Einwirkung von alkoholischem Hydroxylamin liefern die Hexosen Oxime. Für den Abbau der Aldosen ist die Spaltung der durch Essigsäureanhydrid aus den Aldoximen dargestellten acetylirten Oxysäurenitrile in Blausäure und acetylirte Pentosen von Bedeutung (S. 515) (B. **24**, 993; **26**, 730).

4) Besonders charakteristisch sind die Verbindungen der Hexosen mit Phenylhydrazin (S. 190, 210, 322). Mit einem Molecül desselben (als Acetat) entstehen zunächst die Hydrazone $C_6H_{12}O_5(N.NH\,C_6H_5)$, welche in Wasser leicht löslich sind (mit Ausnahme der Hydrazone der Mannose und der höheren Glucosen, B. **23**, 2118). Aus heissem Alkohol krystallisiren sie meist in farblosen Nadeln. Durch

conc. Salzsäure werden diese Hydrazone schon in der Kälte in ihre Componenten gespalten.

Mit Diphenylhydrazin $H_2N.N(C_6H_5)_2$ entstehen häufig schwer lösliche Diphenylhydrazone $C_6H_{12}O_5:N_2(C_6H_5)_2$ (B. **23**, 2619).

Bei überschüssigem Phenylhydrazin verbinden sich die Hexosen wie alle Glucosen mit 2 Mol. desselben beim Erwärmen zu den sog. **Osazonen** (E. Fischer):

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2N.NH.C_6H_5 = \underset{\text{Glucosazon.}}{C_6H_{10}O_4(N.NH.C_6H_5)_2} + 2H_2O + H_2$$

Zur Ausführung der Reaction fügt man zu 1 Th. Glucose 2 Th. Phenylhydrazin, 2 Th. 50pctiger Essigsäure und gegen 20 Th. Wasser, und erwärmt bis zu einer Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich das Osazon meist krystallinisch abscheidet (B. **17**, 579; **20**, 821; **23**, 2117). Die Reaction erfolgt in der Weise, dass in dem zunächst gebildeten Hydrazon eine der Aldehyd- oder Ketongruppe benachbarte Alkoholgruppe zu CO oxydirt wird, indem 2 H Atome mit überschüssigem Phenylhydrazin Anilin + NH_3 bilden. Auf die so entstandene Aldehydo- oder Ketogruppe wirkt ein zweites Mol. Phenylhydrazin ein. Aus d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose entsteht so ein und dasselbe **Glucosazon** $CH_2(OH).(CH.OH)_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ (B. **23**, 2118), woraus folgt, dass die vier nicht mit Phenylhydrazin in Reaction getretenen Kohlenstoffatome die Atome und Atomgruppen, mit denen sie verbunden sind, in derselben Anordnung enthalten.

Die Osazone sind gelb gefärbte Verbindungen (s. Tartrazin S. 508), die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind und leicht krystallisiren. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht aus Glucosazon Isoglucosamin (S. 530), das durch salpetrige Säure Fructose giebt (B. **23**, 2120). Leichter erfolgt die Zerlegung der Osazone durch Erwärmen mit conc. Salzsäure, wobei dieselben in Phenylhydrazin und die sog. **Osone** gespalten werden (B. **22**, 88; **23**, 2120):

$$\underset{\text{Glucosazon}}{C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2} + 2H_2O = \underset{\text{Glucoson.}}{CH_2(OH).(CH.OH)_3.CO.COH} + 2N_2H_3.C_6H_5$$

Diese Osone sind in Wasser leicht löslich, und noch nicht in freiem Zustande abgeschieden worden; mit 2 Mol. Phenylhydrazin verbinden sie sich als Ketonaldehyde wieder zu den Osazonen (S. 322). Durch Reduction (Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure) werden sie in Ketosen übergeführt. Aus Glucosazon (aus Traubenzucker) entsteht so Fruchtzucker (B. **23**, 2121).

Mit Orthodiaminen verbinden sich Osone (gleich allen Orthodicarbonylverbindungen) zu Chinoxalinen (B. **23**, 2121). Auch die Glucosen geben mit Orthophenylendiaminen Verbindungen (B. **20**, 281).

5) Als Aldehyde oder Ketone verbinden sich die Hexosen mit CNH zu Cyanhydrinen, welche Monocarbonsäuren geben (S. 544), deren Lactone sich wiederum zu Aldosen reduciren lassen, wodurch der Aufbau der Monosen vermittelt wird.

6) Gährungen der Hexosen. Charakteristisch für die Hexosen ist ihre Fähigkeit durch Einwirkung von Spross- und Spalt-

pilzen (*Schizomyceten*) leicht Gährungen zu unterliegen, wobei verschiedenartige Zersetzungen eintreten.

1. Die Alkoholgährung der Hexosen ist die durch Hefezellen bewirkte wichtigste Zersetzung der Hexosen, die früher bereits bei dem Aethylalkohol (S. 121) eingehend behandelt wurde.

2. Die Milchsäure-gährung, bei welcher die Hexosen sowie auch Rohrzucker, Milchzucker und die Gummiarten in Milchsäure zerfallen:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$$

wird durch verschiedene Spaltpilze (*Schizomyceten*, *Bacillen* und *Mikrokokken*) bewirkt, deren Entwickelung die Anwesenheit faulender Eiweissstoffe (faulen Käse) verlangt und nur in nicht zu sauren Flüssigkeiten vor sich geht (vgl. S. 330). Die günstigste Temperatur beträgt 30—50⁰. Bei längerem Gähren erleiden die gebildeten milchsauren Salze 3. die Buttersäuregährung, welche durch das Auftreten anderer Bacillen verursacht wird (vgl. S. 243): $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$.

4. Bei der schleimigen Gährung, bei welcher kettenförmig gereihte Zellen (von 0,001 mm Durchmesser) auftreten, wird Traubenzucker unter Entwickelung von CO_2 in eine schleimige, gummiartige Substanz umgewandelt. Zugleich entstehen auch d-Mannit und Milchsäure.

2B. Aldohexosen.

1. **Mannose** $C_6H_{12}O_6$ ist der Aldehyd des Mannits und existirt gleich letzterem (S. 518) in 3 Formen, als rechts-, links- und inactive, [d+l] Mannose (Raumformeln s. S. 537, Constitution s. S. 539).

d-*Mannose*, *Seminose*, ist zuerst aus gew. d-Mannit, neben d-Fructose durch gemässigte Oxydation mit Platinmohr oder Salpetersäure erhalten worden (B. **22**, 365); sie entsteht ferner aus Salepschleim (aus Salepwurzelknollen) und wird am leichtesten aus der sog. Reservecellulose (dem Seminin), die in verschiedenen Pflanzensamen, namentlich in der Schale der Steinnuss enthalten ist, durch Hydrolyse beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, daher auch *Seminose* genannt (B. **22**, 609, 3218). Ferner entsteht sie aus d-Mannonsäure durch Reduction. Sie bildet eine amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse, ist rechtsdrehend, reducirt Fehling'sche Lösung und gährt mit Hefe (B. **22**, 3223). Hydrazon $C_6H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)$ (S. 525), schwer löslich, Schmp. 195⁰. Ihr Osazon $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ ist identisch mit d-Glucosazon. d-Mannosoxim, Schmp. 184⁰ (B. **24**, 699). Mit nasc. Wasserstoff bildet sie d-Mannit, durch Oxydation mit Brom entsteht d-Mannonsäure, mit CNH d-Mannoheptonsäure (S. 544).

l-*Mannose* entsteht durch Reduction von l-Mannonsäurelacton (S. 542) (B. **23**, 373), ist der d-Mannose ganz ähnlich, aber linksdrehend und gährt schwerer. Ihr Hydrazon ist ebenfalls schwer löslich und schmilzt gegen 195⁰; mit 2 Mol. Phenylhydrazin bildet sie l-Glucosazon (s. u.). Durch Reduction entsteht l-Mannit (B. **23**, 375).

[d+l] *Mannose* entsteht 1) durch Oxydation von α-Acrit oder [d+l] Mannit (S. 519), der durch Reduction von synthetischer α-Acrose oder [d+l] Fructose erhalten werden kann; 2) durch Reduction von inact. [d+l] Mannonsäurelacton (S. 542). Sie ist der d- und l-Mannose ganz ähnlich, aber inactiv. Ihr schwer lösliches Hydrazon schmilzt bei 195⁰ und ist in-

activ; Ihr Osazon ist das [d+l] Glucosazon, identisch mit α-Acrosazon. Beim Gähren mit Hefe wird sie gespalten, indem d-Mannose vergohren wird und l-Mannose zurückbleibt (B. **23**, 382).

2. **Glucose** $C_6H_{12}O_6$ ist der Aldehyd des Sorbits und existirt als rechts-, links- und inactive [d+l] Glucose (S. 536, 537).

d-Glucose oder **Traubenzucker**, früher auch **Dextrose** genannt, findet sich (neben Frucktzucker) in vielen süssen Früchten, im Honig und bei der Harnruhr (diabetes mellitus) im Harn. Sie entsteht durch hydrolytische Spaltung von Polysacchariden (Rohrzucker, Stärke, Cellulose) und Glucosiden und wird fabrikmässig aus Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen: *Stärkezucker* (B. **13**, 1761). *Ihre Bildung durch Reduction von synthetischem d-Gluconsäurelacton stellt die völlige Synthese des Traubenzuckers dar* (S. 531).

Der Traubenzucker des Handels, eine amorphe Masse, enthält meist nur 60pct. reine d-Glucose neben einer dextrinartigen Substanz, Gallisin $C_{12}H_{24}O_{10}$, die nicht vergährt (B. **17**, 2456).

Am leichtesten gewinnt man reinen krystallinischen Traubenzucker, indem man feingepulverten Rohrzucker in 80pct. Alkohol, der mit $^1/_{15}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt ist, einträgt, so lange er sich beim Schütteln noch löst (J. pr. Ch. [2], **20**, 244).

Der Traubenzucker krystallisirt bei gew. Temperatur aus Wasser oder Weingeist mit 1 Mol. H_2O in Warzen, die bei 86^0 schmelzen und bei 110^0 wasserfrei werden. Bei $30—35^0$ krystallisirt er aus conc. wässeriger Lösung, aus Aethyl- und Methylalkohol wasserfrei, meist in harten Krusten und schmilzt bei 146^0 (B. **15**, 1105). Er schmeckt weniger süss als Rohrzucker und dient zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines.

Die wässerige Lösung des Traubenzuckers ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = 52{,}6^0$ und zeigt Birotation, d. h. eine frisch bereitete Lösung ist doppelt so stark activ, als nach dem Stehen; bei gew. Temperatur wird die Drehung meist nach 24 Stunden constant, beim Kochen schon in einigen Minuten. Ferner nimmt die spec. Drehung mit der Concentration beträchtlich zu (B. **17**, 2234). Es beruht das auf der Zersetzung complicirterer Krystallmolecüle in normale, wie durch die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult erwiesen wird (B. **21**, R. 505).

Der Traubenzucker zeigt alle Eigenschaften der Aldosen (S. 523). α- und β-Phenylhydrazon, Schmp. 145^0 und 116^0 (B. **22**, R. 669). **d-Glucosazon**, Schmp. 145^0, β- $204—205^0$, ist linksdrehend. Es entsteht auch aus d-Mannose und d-Fructose, ebenso aus Glucosamin und Isoglucosamin (S. 530) (B. **19**, 1921). Durch conc. Salzsäure wird d-Glucosazon in Phenylhydrazin und das sog. Glucoson $C_6H_{10}O_6$ (S. 525) gespalten, das mit 2 Mol. Phenylhydrazin wieder d-Glucosazon giebt. Es bildet einen Syrup, ist nicht

gährungsfähig und **wird durch Reduction** mit Zinkstaub und Essigsäure in **Fruchtzucker oder d-Fructose verwandelt** (B. **22**, 88).

Der Traubenzucker selbst liefert durch Reduction d-Sorbit, durch Oxydation: d-Gluconsäure und d-Zuckersäure. Er wird mittelst CNH in Glucosecarbonsäuren (S. 544), durch Kalkmilch in Saccharinsäure umgewandelt.

Saccharate: Mit Kalk und Baryt bildet Traubenzucker Saccharate, wie $C_6H_{12}O_6.CaO$ und $C_6H_{12}O_6.BaO$, die durch Alkohol gefällt werden.

Mit NaCl bildet er leicht grosse Krystalle von $2C_6H_{12}O_6.NaCl + H_2O$, die sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn abscheiden.

Alkyl-d-glucoside. Als Glucoside bezeichnet man die ätherartigen Verbindungen der Glucosen, von denen besonders die des Traubenzuckers vielfach im Pflanzenreich aufgefunden wurden. Sie enthalten meist die Reste aromatischer Verbindungen und werden daher später abgehandelt. Die einfachsten Glucoside sind die Alkylaether der Zuckerarten, die durch Einwirkung von HCl auf alkoholische Zuckerlösungen entstehen. Die Alkyl-d-glucoside werden von Fehling'scher Lösung und von Phenylhydrazin bei 100⁰ nicht verändert: Dagegen spalten sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in ihre Generatoren. Diese Eigenschaften befürworten folgende Constitutionsformel für das bei 165—166⁰ schmelzende

Methyl-d-glucosid $CH_2(OH).CH(OH).\overbrace{CH[CHOH]_2CHOCH_3}^{O}$ (B. **26**, 2400), das auch aus Acetochlorhydrose mit Methylalkohol entsteht.

d-**Glucosemercaptal** $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, Schmp. 127⁰ (B. **27**, 674) entsteht aus d-Glucose, Mercaptan und HCl.

d-**Chloralose**, Schmp. 189⁰ und d-**Parachloralose** $C_8H_{12}Cl_3O_6$, Schmp. 227⁰ (B. **27**, R. 264), sind zwei isomere Verbindungen, die sich bei der Umsetzung von d-Glucose mit Chloral bilden (B. **27**, R. 264).

d-**Acetochlorhydrose** $C_6H_7O(OCOCH_3)_4Cl$ entsteht beim Erhitzen von d-Glucose mit Acetylchlorid und ist zur Synthese von d-Glucosiden benutzt worden.

d-**Glucosoxim** $C_6H_{12}O_5NOH$, Schmp. 137⁰, liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: Pentacetyl-d-gluconsäurenitril (S. 543), aus dem d-Arabinose erhalten wurde (S. 515): Reactionen, die den Abbau der Aldosen ermöglichen.

d-**Glucose-amidoguanidinchlorid** $C_6H_{12}O_5.CN_4H_4.HCl$, Schmp. 165⁰, aus d-Glucose und Amidoguanidinchlorhydrat (B. **27**, 971).

l-*Glucose*, Schmp. 143⁰, entsteht aus l-Gluconsäurelacton durch Reduction. Sie entspricht dem Traubenzucker, ist aber linksdrehend, $[\alpha]_D = -51{,}4^0$, ihr Glucosazon ist dagegen rechtsdrehend. Diphenylhydrazon $C_6H_{12}O_5:N.N(C_6H_5)_2$, Schmp. 163⁰, schwer löslich (B. **23**, 2618).

[d+l] *Glucose* entsteht durch Vereinigung von d- und l-Glucose und durch Reduction von [d+l] Gluconsäurelacton. [d+l] Glucosazon, Schmp. 217—218⁰, entsteht auch aus i-Mannose und der synth. α-Acrose oder [d+l] Fructose (S. 530), ebenso wird aus d-Mannose, d-Glucose oder Traubenzucker und d-Fructose oder Fruchtzucker das d-Glucosazon gebildet (B. **23**, 383, 2620).

Glucosamin $CH_2OH[CHOH]_3CH_2NH_2.CHO$ ist aus dem Chitin der Hummerschalen durch Erwärmen mit HCl Säure erhalten worden (B. **17**, 243). Es bildet mit Phenylhydrazin: d-Glucosazon und wird durch Salpetersäure zu Isozuckersäure (S. 548) (B. **19**, 1257; **20**, 2569), durch salpetrige Säure zu Chitose (B. **27**, 140) oxydirt (S. 544).

3) **Gulose** $CH_2OH[CHOH]_4CHO$ (Raumformel s. S. 536, 537), der zweite Aldehyd des Sorbits, ist ebenfalls in seinen drei Modificationen, die durch Reduction der drei Gulonsäurelactone (S. 543) entstehen und durch weitere Reduction die Sorbite (S. 519) liefern, bekannt. Die drei Gulosen vermögen nicht mit Hefe zu gähren und bilden Syrupe. Der Name Gulose soll an die Verwandtschaft mit Glucose, dem ersten Aldehyd des Sorbits erinnern: l- und [d+l] Gulosephenylhydrazon, Schmp. 143°. l-Gulosazon, Schmp. 156°. [d+l] Gulosazon, Schmp. 157—159°.

4) **Galactose**, der Aldehyd des durch intramolecularen Ausgleich inactiven Dulcits (S. 520), ist in drei Modificationen bekannt. Die [d+l] *Galactose*, Schmp. 140—142°, entsteht durch Reduction des [d+l] Galactonsäurelactons (S. 543) und wird durch Bierhefe vergohren zu l-Galactose. Ihr Phenylhydrazon schmilzt bei 158—160°, ihr Osazon bei 206°.

l-Galactose, Schmp. 162—163° (Raumformel s. S. 536), liefert bei der Reduction Dulcit und bei der Oxydation Schleimsäure. Ihr Phenylhydrazon schmilzt bei 158—160°.

d-Galactose $CH_2OH[CHOH]_4CHO$, Schmp. 166°, rechtsdrehend, gährungsfähig (B. **21**, 1573) (Raumformel s. S. 536; vgl. B. **27**, 383). Sie entsteht neben d-Glucose durch Hydrolyse von Milchzucker und verschiedenen Gummiarten (Galactane genannt) (B. **20**, 1003), welche mit Salpetersäure oxydirt Schleimsäure bilden. Zur Darstellung kocht man Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure (A. **227**, 224). Sie geht durch Reduction in Dulcit, durch Oxydation in Galactonsäure und Schleimsäure, durch CNH und HCl Säure in Galactosecarbonsäure über (S. 544). Oxim, Schmp. 175 bis 176°. Osazon, Schmp. 193—194°. Pentacetylderivat, Schmp. 142° (B. **22**, 2207).

5) d-**Talose** $CH_2OH[CHOH]_4CHO$, aus d-Talonsäurelacton (S. 543) durch Reduction (B. **24**, 3625). Raumformel s. S. 537; vgl. B. **27**, 383.

6) **Rhamnohexose** $CH_3.CHOH[CHOH]_4CHO$, Schmp. 181°, entsteht durch Reduction von Rhamnosecarbonsäure. Osazon, Schmp. 200°. Sie liefert mit CNH und HCl Säure Methylheptonsäure.

3A. Ketohexosen.

1) **Fructose** $CH_2OH[CHOH]_3CO.CH_2OH$ tritt als d-, l- und [d+l] Fructose auf.

d-Fructose, Fruchtzucker, Laevulose (Raumformel S. 540), Schmp. 95°, krystallisirt schwierig, findet sich neben Traubenzucker in den meisten süssen Früchten. Sie entsteht 1) neben gleichviel Traubenzucker durch Spaltung von Rohrzucker. Da der Fruchtzucker stärker nach links als der Traubenzucker nach rechts dreht, so wird bei der Spaltung des rechtsdrehenden Rohrzuckers eine linksdrehende sog. *Invertzucker*lösung (S. 123) erhalten. 2) Ausschliesslich aus Inulin (S. 554) durch Erhitzen mit Wasser auf 100°, während 24 Stunden (A. **205**,

162, B. **23**, 2107). 3) Durch Oxydation von d-Mannit neben d-Mannose. 4) Aus d-Glucosazon, das sowohl aus d-Glucose oder Traubenzucker, als aus d-Mannose dargestellt werden kann. *Durch diese Bildungsweise ist der Fruchtzucker genetisch mit der d-Glucose und d-Mannose verbunden* (S. 527). Er wird daher trotz seiner Linksdrehung von $[\alpha]_D = -71,4^0$ (B. **19**, 393) als d-Fructose bezeichnet. Der Fruchtzucker ist schwerer löslich als der Traubenzucker. Durch Reduction geht die d-Fructose in d-Mannit und d-Sorbit über, durch Oxydation wird sie in Trioxybuttersäure und Glycolsäure gespalten. Mit CNH und HCl Säure behandelt, liefert sie *d-Fructosecarbonsäure* (S. 544), die sich zu Methylbutylessigsäure reduciren lässt, wodurch die Constitution des Fruchtzuckers bewiesen wurde. Er liefert mit Phenylhydrazin: d-Glucosazon, das durch Reduction in Isoglucosamin oder d-Fructosamin $CH_2OH.[CHOH]_3CO.CH_2NH_2$ übergeht (B. **20**, 2571).

l-**Fructose** aus [d+l] Fructose oder α-Acrose durch Hefegährung (B. **23**, 389).

[d+l] **Fructose** oder **α-Acrose**. Die spaltbare Fructose-Modification ist ihrer synthetischen Gewinnung wegen von hervorragender Bedeutung für den Aufbau der Zuckerarten geworden (s. S. 531).

Geschichte. Die erste zuckerähnliche Substanz, **Methylenitan** genannt, wurde von Butlerow (1861) durch Condensation von *Trioxymethylen* (S. 193) mit Kalkwasser erhalten. In analoger Weise erhielt O. Loew (1885) aus Oxymethylen mit Kalkmilch die **Formose** (J. pr. Ch. **33**, 321), später mit Magnesia die gährungsfähige **Methose** (B. **22**, 470, 478). Alle drei Verbindungen sind nach E. Fischer Gemenge verschiedener Glucosen, unter denen sich α-Acrose befindet (B. **22**, 360). Diese α-Acrose entsteht (neben β-Acrose) leichter aus *Acroleïnbromid* $CH_2Br.CHBr.CHO$ durch Einwirkung von Barythydrat, ferner aus der sog. *Glycerose* (S. 466), dem durch vorsichtige Oxydation von Glycerin erhaltenen Gemisch von $CH_2OH.CHOH.CHO$ und $CH_2OH.CO.CH_2OH$, durch Condensation (B. **23**, 389, 2131). Durch Reduction liefert die [d+l] Fructose oder α-Acrose den [d+l] Mannit oder α-Acrit.

2) **Sorbinose** $C_6H_{12}O_6$ findet sich in den Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia*. Sie ist nicht gährungsfähig und wird zu Trioxyglutarsäure oxydirt. **Osazon**, Schmp. 164⁰.

2B. **Aldoheptosen**, 2C. **Aldooctosen** und 2D. **Aldononosen** (E. Fischer, A. **270**, 64). Wie sich die Aldohexosen aus Aldopentosen aufbauen lassen, so kann man aus Aldohexosen: Aldoheptosen, aus diesen Aldooctosen darstellen und so fort; z. B.: Man addirt CNH an d-Mannose, reducirt das Lacton der d-Mannoheptonsäure zu d-Mannoheptose, die denselben Reactionen unterworfen d-Mannooctose ergiebt. Die Heptosen und Octosen gähren nicht. Sie liefern bei der Reduction *Heptite, Octite* und *Nonite* (S. 520).

d-**Mannoheptose** $C_7H_{14}O_7$, Schmp. 135⁰, entsteht 1) aus d-Mannoheptonsäurelacton (S. 544), 2) aus Perseït (S. 520) durch Oxydation, in den sie

durch Reduction übergeht. **Hydrazon**, schmilzt gegen 198⁰ und ist schwer löslich. **Osazon**, Schmp. gegen 200⁰ (B. **23**, 2231). **l-Mannoheptose** (A. **272**, 186).

α-Glucoheptose $C_7H_{14}O_7$, schmilzt gegen 190⁰, ihr **Osazon** gegen 195⁰. **β-Glucoheptose** (A. **270**, 72, 87). **Galaheptose** $C_7H_{14}O_7$, aus Galaheptonsäurelacton; **Osazon** schmilzt gegen 220⁰.

d-**Mannooctose** $C_8H_{16}O_8$, aus d-Mannoctonsäurelacton (B. **23**, 2234). **α-Glucooctose** (A. **270**, 95).

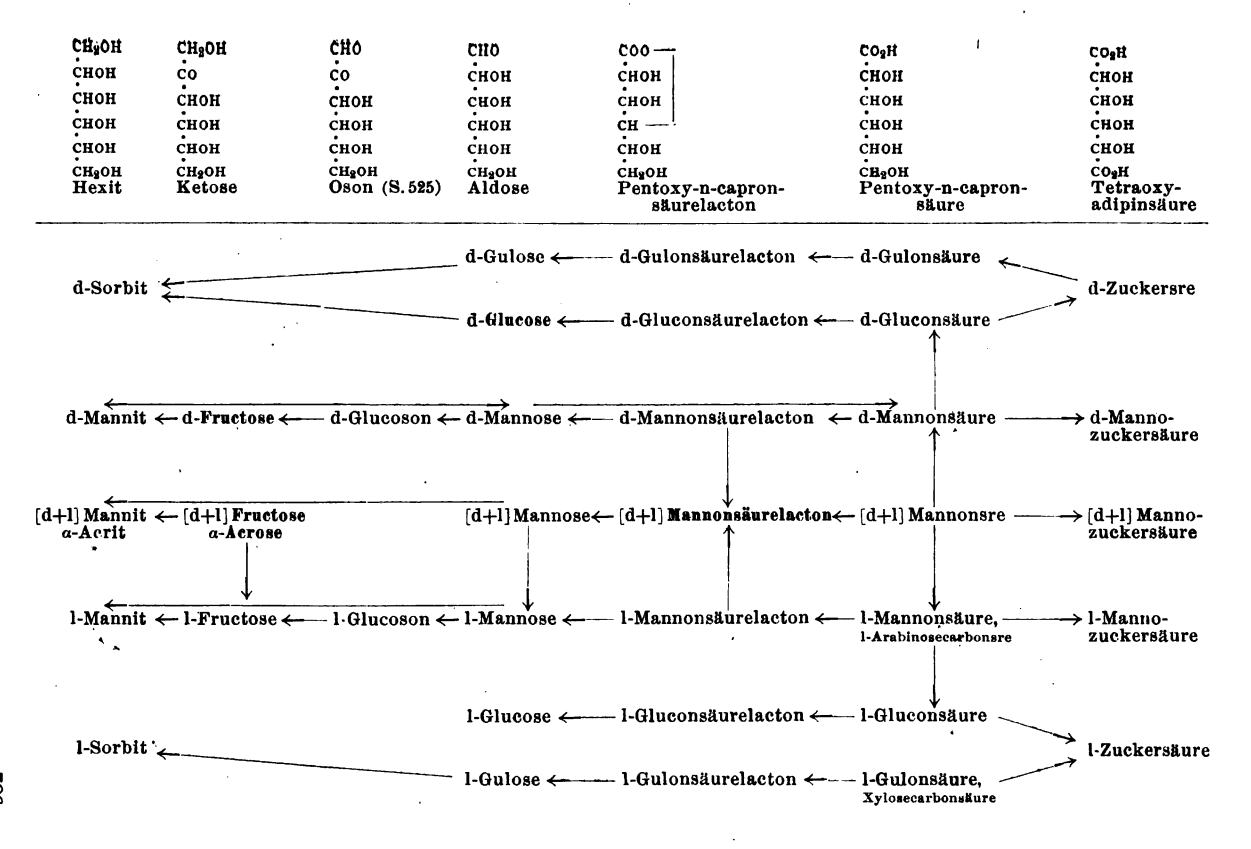
d-**Mannononose** $C_9H_{18}O_9$, aus d-Mannononsäurelacton erhalten, ist dem Traubenzucker ähnlich. Sie gährt mit Hefe. **Hydrazon**, Schmp. 223⁰, **Osazon**, 227⁰ (B. **23**, 2237). **Glucononose** (A. **270**, 104).

Der Aufbau von Traubenzucker oder d-Glucose und von Fruchtzucker oder d-Fructose.

Unter den Condensationsproducten des *Formaldehydes* (S. 193) und der *Glycerose* (S. 466) gelang es E. Fischer, wie mehrfach hervorgehoben wurde, die α-**Acrose** oder [d+l] **Fructose** aufzufinden, die in seinen Händen der Ausgangskörper für den Aufbau nicht nur des Fruchtzuckers oder der d-Fructose und des Traubenzuckers oder der d-Glucose, sondern auch der Seminose oder d-Mannose, des gewöhnlichen oder d-Mannits und des gewöhnlichen oder d-Sorbits, sowie der entsprechenden l-Modificationen der genannten Verbindungen wurde. Die genetischen Beziehungen zwischen diesen Substanzen sind auf Seite 532 schematisch dargestellt:

Folgt man an der Hand dieses Schemas dem Weg, der schliesslich zur Synthese des Fruchtzuckers und des Traubenzuckers führt, so ist der Ausgangspunkt die *α-Acrose* oder [d+l] *Fructose*, die aus Glycerose, dem Gemisch der ersten Oxydationsproducte des Glycerins durch Aldolcondensation mit Aetznatron erhalten wird. Durch Reduction entsteht aus der *α-Acrose* der *α-Acrit* oder [d+l] *Mannit*, zu dem man auch auf folgende Weise gelangt: Der gewöhnliche oder d-Mannit liefert bei der Oxydation d-*Mannose*, diese d-*Mannonsäure*, die leicht in d-*Mannonsäurelacton* übergeht. l-Arabinose ergiebt durch Anlagerung von Blausäure die l-*Arabinosecarbonsäure* oder l-*Mannonsäure*, deren Lacton sich mit dem d-Mannonsäurelacton zu [d+l] *Mannonsäurelacton* vereinigt. Durch Reduction der drei Lactone in schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam entstehen die d-, l- und [d+l] *Mannose*, sowie aus diesen bei weiterer Reduction d-, l- und [d+l] *Mannit*. Der [d+l] *Mannit* ist identisch mit α-Acrit aus α-Acrose. Damit stand für die Ausführung der weiteren Synthese in der [d+l] Mannonsäure ein zugängliches Ausgangsmaterial zur Verfügung, an Stelle der so schwierig in irgend erheblicher Menge zu erhaltenden α-Acrose.

Von [d+l] Mannonsäure verzweigt sich der Weg in derselben Weise zu den d- wie zu den l-Verbindungen, denn die [d+l] Mannonsäure lässt sich ähnlich wie die Traubensäure (S. 504) durch Strychnin und Morphin in die d- und l-Mannonsäure spalten. Aus dem d-Mannonsäurelacton entsteht einerseits durch Reduction d-*Mannose* und d-*Mannit*, andererseits liefert die d-Mannose mit Phenylhydrazin das d-Glucosazon, das auch aus Traubenzucker oder d-Glucose und Fruchtzucker oder d-Fructose erhalten werden kann. Das d-Glucosazon liefert das Glucoson (S. 525) und dieses durch Reduction den **Fruchtzucker** oder die **d-Fructose**.



CH_2OH · CHOH · CHOH · CHOH · CHOH · CH_2OH
Hexit
CH_2OH · CO · CHOH · CHOH · CHOH · CH_2OH
Ketose
CHO · CO · CHOH · CHOH · CHOH · CH_2OH
Oson (S. 525)
CHO · CHOH · CHOH · CHOH · CHOH · CH_2OH
Aldose
COO · CHOH · CHOH · CH · CHOH · CH_2OH
Pentoxy-n-capron-säurelacton
CO_2H · CHOH · CHOH · CHOH · CHOH · CH_2OH
Pentoxy-n-capron-säure
CO_2H · CHOH · CHOH · CHOH · CHOH · CO_2H
Tetraoxy-adipinsäure
d-Gulose ← d-Gulonsäurelacton ← d-Gulonsäure
d-Sorbit
d-Zuckersre
d-Glucose ← d-Gluconsäurelacton ← d-Gluconsäure
d-Mannit ← d-Fructose ← d-Glucoson ← d-Mannose ← d-Mannonsäurelacton ← d-Mannonsäure → d-Manno-zuckersäure
[d+l] Mannit α-Acrit ← [d+l] Fructose α-Acrose
[d+l] Mannose ← [d+l] Mannonsäurelacton ← [d+l] Mannonsre → [d+l] Manno-zuckersäure
l-Mannit ← l-Fructose ← l-Glucoson ← l-Mannose ← l-Mannonsäurelacton ← l-Mannonsäure, l-Arabinosecarbonsre → l-Manno-zuckersäure
l-Glucose ← l-Gluconsäurelacton ← l-Gluconsäure
l-Sorbit
l-Zuckersäure
l-Gulose ← l-Gulonsäurelacton ← l-Gulonsäure, Xylosecarbonsäure

Um von der d-Mannonsäure zur d-Glucose zu gelangen, erhitzt man die d-Mannonsäure mit Chinolin auf 140°, wodurch sie theilweise d-*Gluconsäure* liefert; umgekehrt geht die letztere unter denselben Bedingungen zum Theil in d-Mannonsäure über. Aus dem d-*Gluconsäurelacton* entsteht dnrch Reduction d-**Glucose** oder **Traubenzucker**, aus diesem durch Reduction d-*Sorbit*.

Genau so werden von der l-Mannonsäure ausgehend die entsprechenden l-Verbindungen erhalten, von denen l-*Fructose* auch durch Hefegährung von [d+l] Fructose oder α-Acrose und l-*Mannose* ebenso aus [d+l] Mannose entsteht.

In die Tabelle sind noch aufgenommen die Gulosegruppe und die Zuckersäuren, die durch Oxydation der Pentaoxy-n-capronsäuren entstehen. Die d-*Zuckersäure*, welche bei der Oxydation der d-Gluconsäure erhalten wird, liefert durch Reduction d-Gulonsäure, deren Lacton durch Reduction d-*Gulose*, den zweiten Aldehyd des d-Sorbits ergiebt.

Mit den Aldopentosen hängen die Aldohexosen 1) durch die l-*Arabinose* zusammen, welche durch Addition von CNH, wie oben erwähnt, in l-Arabinosecarbonsäure oder l-Mannonsäure und ausserdem in l-*Gluconsäure* übergeht; 2) durch die *Xylose*, deren CNH Additionsproduct das Nitril der *Xylosecarbonsäure* oder l-*Gulonsäure* ist. Die l-Gulonsäure wird zu l-*Zuckersäure* oxydirt, ihr Lacton zu l-*Gulose* und l-*Sorbit* reducirt.

Die Raumisomerie der Pentite und Pentosen, Hexite und Hexosen.

Die Structurformel des normalen einfachsten Pentites:

$CH_2OH.\overset{*}{C}H(OH).CH(OH).\overset{*}{C}H(OH).CH_2OH$ enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Die zwischen diesen stehende Atomgruppe CHOH veranlasst jedoch, dass statt einer durch intramolecularen Ausgleich inactiven Modification, wie bei den Weinsäuren, deren zwei möglich sind. Ausserdem lässt die Theorie zwei optisch active Modificationen und eine fünfte optisch ebenfalls inactive durch Vereinigung der beiden optisch activen Modificationen entstehende, racemische oder [d+l] Modification, die der [d+l] Weinsäure oder Traubensäure entspricht, voraussehen. Am raschesten macht man sich diese Verhältnisse mit Hilfe der Atommodelle klar. Die Molecülmodelle projicirt man auf die Ebene des Papiers und erhält so Formeln, wie sie für die Weinsäuren bereits angewendet wurden:

```
              CO2H              CO2H              CO2H
               |                 |                 |
           HO.C.H  +          H.C.OH  —         H.C.OH  —
I.             |                 |                 |
            H.C.OH +         HO.C.H   —         H.C.OH  +
               |                 |                 |
              CO2H              CO2H              CO2H
         r-Weinsäure       l-Weinsäure       i-Weinsäure.
```

Der Raumersparniss halber werden später meist Horizontalformeln II angewendet, die man aus den Verticalformeln I erhält, durch Drehung von rechts nach links um 90°.

```
             +  +               —  —               —  +
             H  OH              OH H               OH OH
             •  •               •  •               •  •
II.   CO2H—C—C—CO2H      CO2H—C—C—CO2H      CO2O—C—C—CO2H
             •  •               •  •               •  •
             HO H               H  OH              H  H
         r-Weinsäure        l-Weinsäure        i-Weinsäure.
```

Durch eine derartige Drehung wird natürlich die räumliche Reihenfolge der Atome und Atomgruppen an den asymmetrischen C Atomen nicht geändert.

In ähnlicher Weise wie für die Weinsäuren, ergeben sich die Formeln für die vier stereochemisch verschiedenen Pentite. Denkt man sich diese vier Pentite oxydirt und einmal die links-, dann die rechtsstehende CH_2OH Gruppe in die CHO Gruppe verwandelt, so erhält man acht stereochemisch verschiedene Aldopentoseformeln, von denen durch Drehung um 180⁰ keine in die andere übergeht.

A. Die Raumisomerie der Pentite und Aldopentosen.

1) $$\begin{array}{ccccc} & + & + & + & \\ & H & OH & OH & \\ CH_2OH- & C- & C- & C- & CH_2OH \\ & OH & H & H & \end{array}$$

1[1]) $$\begin{array}{ccccc} & H & OH & OH & \\ CHO- & C- & C- & C- & CH_2OH \\ & OH & H & H & \end{array}$$ d-Arabinose

2[1]) $$\begin{array}{ccccc} & H & OH & OH & \\ CH_2OH- & C- & C- & C- & CHO \\ & OH & H & H & \end{array}$$

l-Arabit 2) $$\begin{array}{ccccc} & - & - & - & \\ & OH & H & H & \\ CH_2OH- & C- & C- & C- & CH_2OH \\ & H & OH & OH & \end{array}$$

3[1]) $$\begin{array}{ccccc} & OH & H & H & \\ CHO- & C- & C- & C- & CH_2OH \\ & H & OH & OH & \end{array}$$ l-Arabinose

4[1]) $$\begin{array}{ccccc} & OH & H & H & \\ CH_2OH- & C- & C- & C- & CHO \\ & H & OH & OH & \end{array}$$

Adonit 3) $$\begin{array}{ccccc} & - & + & + & \\ & OH & OH & OH & \\ CH_2OH- & C- & C- & C- & CH_2OH \\ & H & H & H & \end{array}$$

5[1]) $$\begin{array}{ccccc} & OH & OH & OH & \\ CHO- & C- & C- & C- & CH_2OH \\ & H & H & H & \end{array}$$

6[1]) $$\begin{array}{ccccc} & OH & OH & OH & \\ CH_2OH- & C- & C- & C- & CHO \\ & H & H & H & \end{array}$$ Ribose

Xylit 4) $$\begin{array}{ccccc} & - & - & + & \\ & OH & H & OH & \\ CH_2OH- & C- & C- & C- & CH_2OH \\ & H & OH & H & \end{array}$$

7[1]) $$\begin{array}{ccccc} & OH & H & OH & \\ CHO- & C- & C- & C- & CH_2OH \\ & H & OH & H & \end{array}$$ Xylose

8[1]) $$\begin{array}{ccccc} & OH & H & OH & \\ CH_2OH- & C- & C- & C- & CHO \\ & H & OH & H & \end{array}$$

Die Spiegelbild-isomeren Aldopentosen vermögen sich natürlich noch zu vier spaltbaren inactiven Doppelmolecülen zu vereinigen. Für die gewöhnliche oder l-Arabinose und die Xylose ergeben sich die Raumformeln 3[1]) und 7[1]) aus dem genetischen Zusammenhang der l-Arabinose mit l-Glucose und der Xylose mit l-Gulose, wie später (S. 540) entwickelt wird.

Ist die Raumformel für den inactiven Xylit festgestellt, so bleibt für den inactiven Adonit, das Reductionsproduct der Ribose nur eine Raumformel übrig.

Den vier von der Theorie vorausgesehenen einfachsten Pentiten entsprechen vier *Trioxyglutarsäuren* (S. 516). Dieselbe Anzahl von acht Raumisomeren, wie sie die Pentosen zeigen, sind von den ihnen entsprechenden Monocarbonsäuren, den Tetraoxy-n-valeriansäuren, sowie den diesen entsprechenden Aldehydocarbonsäuren möglich, sowie von den Ketosen der Hexitreihe, zu denen der Fruchtzucker gehört.

B. Die Raumisomerie der einfachsten Hexite und der Zuckersäuren, der Aldohexosen und der Gluconsäuren.

Die Structurformel des normalen einfachsten Hexits: $CH_2OH\overset{*4}{C}HOH.\overset{*3}{C}HOH.\overset{*2}{C}HOH.\overset{*1}{C}HOH.CH_2OH$ enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Die Theorie von van t'Hoff und Le Bel lässt 10 raumisomere Configurationen für einen solchen Körper voraussehen[1]). Die Reihenfolge der mit den asymmetrischen C Atomen verbundenen Gruppen bezeichnet man mit + oder —, je nachdem sie dieselbe ist wie bei der r- oder wie bei der l-Weinsäure. Wie man bei der Weinsäure (s. S. 533) die Reihenfolge von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus beurtheilt, so bei dem Hexit von der Mitte des Molecüls, und zwar vergleicht man das C Atom 1 mit dem C Atom 4, und das C Atom 2 mit dem C Atom 3. Auf diese Weise erhält man die in der Zusammenstellung S. 536, 537 aufgeführten 10 Hexitconfigurationen.

Denkt man sich von jedem der 10 Hexite durch Oxydation einmal der linken $_CH_2OH$ Gruppe, dann durch Oxydation der rechten $_CH_2OH$ Gruppe 2 Aldosen abgeleitet, so würde man 20 raumisomere Aldohexosen erhalten. Allein die vier Hexite Nr. 1) 2) 3) 4) liefern je zwei Aldosen, deren Formeln durch Drehung um 180° ineinander übergehen, wodurch sich die Zahl der möglichen raumisomeren Hexosen auf 16 vermindert.

Den 8 raumisomeren Hexiten entsprechen: 10 Tetraoxyadipinsäuren (*Zuckersäuren*), den 16 raumisomeren Aldohexosen: 16 Pentaoxy-n-valeriansäuren oder Hexonsäuren (*Gluconsäuren*) und 16 Aldehydotetraoxymonocarbonsäuren (*Glucuronsäuren*). Dazu kommen bei den Hexiten und den Tetraoxyadipinsäuren noch vier inactive racemische oder [d+l] Modificationen, bei den Aldohexosen, Hexonsäuren und Aldehydotetraoxycarbonsäuren noch 8 [d+l] Modificationen, wie eine vergleichende Betrachtung der Formeln in der Tabelle S. 536, 537 ergiebt.

Die Raumisomerie der Ketohexosen, die drei asymmetrische C Atome enthalten, fällt unter die Isomerie der Aldopentosen (s. o.).

---

1) Die Lagerung der Atome im Raum von J. H. van t'Hoff, deutsch bearbeitet von F. Herrmann S. 11 (Vieweg, Braunschweig, 1877).

```
                              —    —    +    +
                              OH   OH   OH   OH
                              :    :    :    :
                7) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH
                              :    :    :    :
                              H    H    H    H

                              —    +    —    +
                              OH   H    H    OH
Dulcit                        :    :    :    :
(Schleimsäure)  8) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH
                              :    :    :    :
                              H    OH   OH   H

                              —    —    —    +
                              OH   OH   H    OH
l-Sorbit                      :    :    :    :
(l-Zuckersäure) 9) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH
                              :    :    :    :
                              H    H    OH   H

                              —    +    —    —
                              OH   H    H    H
                              :    :    :    :
(l-Taloschleimsäure) 10) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH
                              :    :    :    :
                              H    OH   OH   OH
```

```
        OH   OH   OH   OH
        :    :    :    :
7[1])  CHO——C————C————C————C—CH2OH
        :    :    :    :
        H    H    H    H

        OH   OH   OH   OH
        :    :    :    :
13[1]) CH2OH—C————C————C————C—CHO
        :    :    :    :
        H    H    H    H

        OH   H    H    OH
        :    :    :    :
8[1])  CHO——C————C————C————C—CH2OH      d-Galactose
        :    :    :    :                (d-Galactonsäure)
        H    OH   OH   H

        OH   H    H    OH
        :    :    :    :
14[1]) CH2OH—C————C————C————C—CHO      l-Galactose
        :    :    :    :                (l-Galactonsäure)
        H    OH   OH   H

        OH   OH   H    OH
        :    :    :    :
9[1])  CHO——C————C————C————C—CH2OH      l-Gulose
        :    :    :    :                (l-Gulonsäure)
        H    H    OH   H

        OH   OH   H    OH
        :    :    :    :
15[1]) CH2OH—C————C————C————C—CHO      l-Glucose
        :    :    :    :                (l-Gluconsäure)
        H    H    OH   H

        OH   H    H    H
        :    :    :    :
10[1]) CHO——C————C————C————C—CH2OH
        :    :    :    :
        H    OH   OH   OH

        OH   H    H    H
        :    :    :    :
16[1]) CH2OH—C————C————C————C—CHO
        :    :    :    :
        H    OH   OH   OH
```

B. Raumisomerie der Hexite und Aldohexosen.

```
                                 4    3    2    1
                                 +    +    +    +
                                 H    H    OH   OH                          H    H    OH   OH
d-Mannit                1) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH      1¹) CHO———C————C————C————C—CH2OH    d-Mannose
(d-Mannozuckersäure)             OH   OH   H    H                          HO   HO   H    H      (d-Mannonsäure)

                                 +    —    —    +
                                 H    OH   H    OH                         H    OH   H    OH
                        2) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH      2¹) CHO———C————C————C————C—CH2OH
                                 OH   H    OH   H                          OH   H    OH   H

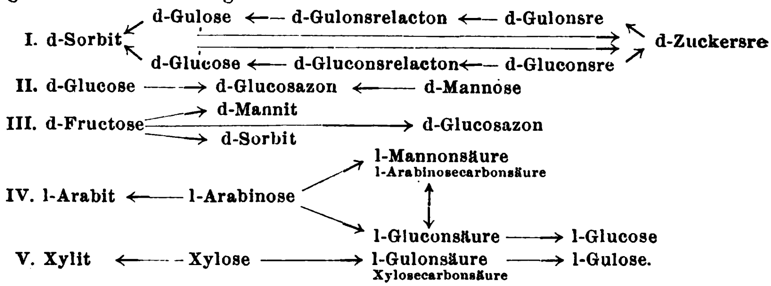
                                 —    +    +    —
                                 OH   H    OH   H                          OH   H    OH   H
                        3) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH      3¹) CHO———C————C————C————C—CH2OH
                                 H    OH   H    OH                         H    OH   H    OH

                                 —    —    —    —
                                 OH   OH   H    H                          OH   OH   H    H
l-Mannit                4) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH      4¹) CHO———C————C————C————C—CH2OH    l-Mannose
(l-Mannozuckersäure)             H    H    OH   OH                         H    H    OH   OH     (l-Mannonsäure)

                                                             │              OH   H    OH   OH
                                 —    +    +    +            │ 5¹) CHO———C————C————C————C—CH2OH  d-Glucose
                                 OH   H    OH   OH           │              H    OH   H    H     (d-Gluconsäure)
d-Sorbit                5) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH      │
(d-Zuckersäure)                  H    OH   H    H            │              OH   H    OH   OH
                                                             │ 11¹) CH2OH—C————C————C————C—CHO   d-Gulose
                                                             │              H    OH   H    H     (d-Gulonsäure)

                                                             │              H    OH   OH   OH
                                 +    —    +    +            │ 6¹) CHO———C————C————C————C—CH2OH
                                 H    OH   OH   OH           │              OH   H    H    H
(d-Taloschleimsäure)     6) CH2OH—C————C————C————C—CH2OH     │
                                 OH   H    H    H            │              H    OH   OH   OH
                                                             │ 12¹) CH2OH—C————C————C————C—CHO   d-Talose
                                                             │              OH   H    H    H     (d-Talonsäure)
```

Ableitung der Raumformel für die d-Glucose oder den Traubenzucker, der wichtigsten Aldohexose. Die Grundlage für diese Ableitung bilden die folgenden, zunächst in schematischer Weise zusammengestellten genetischen Beziehungen:



Schema I stellt dar, dass d-Glucose oder Traubenzucker und d-Gulose dieselbe d-Zuckersäure liefern. Daraus folgt, dass d-Zuckersäure und der ihr entsprechende d-Sorbit nicht unter die Raumformeln 1) 2) 3) 4) S. 537 fallen können, denn nur von den Hexiten und Zuckersäuren 5) 6) 7) 8) 9) 10) leiten sich je zwei raumisomere Aldohexosen ab. Unter diesen sechs Raumformeln stellen die Formeln 7) und 8) durch intramolecularen Ausgleich optisch inactive Molecüle dar, welche daher für die optisch active d-Zuckersäure und den d-Sorbit wegfallen.

Die Entscheidung zwischen den Spiegelbildformeln 5) und 9), 6) und 10) für d- und l-Zuckersäure ermöglicht der Umstand, dass sich d-Zuckersäure und d-Mannozuckersäure, d-Gluconsäure und d-Mannonsäure, d-Glucose und d-Mannose, d-Sorbit und d-Mannit nur durch die verschiedene Anordnung der einwerthigen Atome und Atomgruppen an dem Kohlenstoffatom unterscheiden, das in der d-Glucose und d-Mannose mit der Aldehydogruppe verbunden ist. Denn d-Mannose und d-Glucose liefern dasselbe Osazon (Schema II, s. o.). l-Arabinose liefert mit Blausäure und Salzsäure behandelt nebeneinander l-Mannonsäure oder l-Arabinosecarbonsäure und l-Gluconsäure (Schema IV, s. o). In denselben Beziehungen wie l-Mannonsäure und l-Gluconsäure stehen natürlich ihre Spiegelbildisomeren d-Mannonsäure und d-Gluconsäure miteinander. d-Fructose wird durch Reduction in ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit verwandelt (Schema III, s. o.).

Nimmt man an d-Sorbit und d-Zuckersäure besässen die Raumformeln 6) oder 10) (S. 536, 537):

```
            4    3    2    1                         4    3    2    1
            +    −    +    +                         −    +    −    −
            H    OH   OH   OH                        OH   H    H    H
6)  CH2OH—*C  —  C  — C  — C—CH2OH       10)  CH2OH—C  —  C  — C  — C*—CH2OH
            OH   H    H    H                         H    OH   OH   OH
```

Dann müsste der d-Mannit also auch die d-Mannozuckersäure die Raumformeln 7) oder 8) haben:

```
            4    3    2    1                         4    3    2    1
            −    −    +    +                         −    +    −    +
            OH   OH   OH   OH                        OH   H    H    OH
7)  CH2OH—*C  —  C  — C  — C—CH2OH        8)  CH2OH—C  —  C  — C  — C*—CH2OH
            H    H    H    H                         H    OH   OH   H
```

Denn **nur** diese Raumformeln unterscheiden sich von den Raumformeln 6) und 10) **ausschliesslich** durch die verschiedene Anordnung der Atome und Atomgruppen an den mit Sternchen ausgezeichneten asymmetrischen C Atomen. Allein die Raumformeln 7) und 8) stellen durch intramolecularen Ausgleich inactive Molecüle dar, können folglich die Configuration von d-Mannit und d-Mannozuckersäure nicht wiedergeben.

Demnach bleiben für d-Sorbit und l-Sorbit, d-Zuckersäure und l-Zuckersäure nur die Raumformeln 5) und 9) übrig, von denen man willkürlich für den d-Sorbit und die d-Zuckersäure die Raumformel 5) für l-Sorbit und l-Zuckersäure die Raumformel 9) festgesetzt hat. Dem d-Mannit und der d-Mannozuckersäure kommt alsdann die Raumformel 1), dem l-Mannit und l-Mannozuckersäure die Raumformel 4) zu, womit auch die Raumformeln 1^1) und 4^1) für d- und l-Mannose, sowie d- und l-Mannonsäure gegeben sind (S. 541).

Dem d-Sorbit und der d-Zuckersäure der Raumformel 5) entsprechen die zwei Aldohexosen 5^1) und 11^1) (S. 537):

```
                                          4   3   2   1
                                  5¹)     —   +   +   +
       4   3   2   1                      OH  H   OH  OH
5)     —   +   +   +              CHO ——*C——C——C——C——CH2OH
       OH  H   OH  OH                     H   OH  H   H
CO2H—C——C——C——C——CO2H                     4   3   2   1
       H   OH  H   H              11¹)    —   +   +   +          11¹)
     d-Zuckersäure                        OH  H   OH  OH         ‾‾    H   H   OH  H
                                  CH2OH—C——C——C——C*—CHO  =  CHO—*C——C——C——C——CH2OH
                                          H   OH  H   H              OH  OH  H   OH
                                                                     +   +   +   —
                                                                     1   2   3   4
```

Um auch an der Formel 11^1) die Aldehydogruppe auf der linken Seite der Moleculs zu kaben, müssen wir die Formel 11^1) um 180⁰ drehen, wodurch sie zu Formel $\underline{11^1}$) wird und sich **natürlich die Reihenfolge der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atomgruppen nicht ändert.**

Es handelt sich nunmehr um die Wahl zwischen Formel 5^1) und 11^1) für die d-Glucose und d-Gulose, eine Wahl, die natürlich auch dann getroffen ist, wenn wir die Raumformeln für die beiden Spiegelbildisomeren, also die l-Glucose und die l-Gulose auswählen können und dies ist möglich unter Berücksichtigung der genetischen Beziehung der beiden letzteren Verbindungen zu der l-Arabinose und der Xylose, wie sie Schema IV und V S. 538 darstellen.

Der Formel für l-Zuckersäure 9) entsprechen die Formeln der Aldohexosen 9^1) und 15^1), die letztere geht durch Drehung in $\underline{15^1}$) über:

```
                                          4   3   2   1
                                  9¹)     —   —   —   +
       4   3   2   1                      OH  OH  H   OH
9)     —   —   —   +              CHO---C*——C——C——C——CH2OH
       OH  OH  H   OH                     H   H   OH  H
CO2H—C——C——C——C——CO2H                     4   3   2   1
       H   H   OH  H              15¹)    —   —   —   +          15¹)
                                          OH  OH  H   OH         ‾‾    H   OH  H   H
                                  CH2OH—C — C——C——C*—CHO  =  CHO—C*——C——C——C——CH2OH
                                          H   H   OH  H              OH  H   OH  OH
                                                                     +   —   —   —
                                                                     1   2   3   4
```

Berücksichtigt man, dass nach Schema IV S. 538 die l-Glucose aus l-Arabinose und nach Schema V die l-Gulose aus Xylose aufgebaut werden kann, so müssen den genannten Pentosen die Raumformeln zukommen, welche man aus der Formel 9[1]) und 15[1]) erhält durch Weglassung des erst bei dem Aufbau asymmetrisch werdenden C* Atoms:

```
         4    3  2  1                          3  2  1
9¹)      —    —  —  +                          —  —  +                            —  —  +
         OH   OH H  OH                         OH H  OH                           OH H  OH
CHO—C*—C—C—C—CH₂OH ←——— CHO—C—C—C—CH₂OH ———→ CH₂OH—C—C—C—CH₂OH
         H    H  OH H                          H  OH H                            H  OH H

15¹)     H    OH H  H                          OH H  H                            OH H  H
CHO—C*—C—C—C—CH₂OH ←——— CHO—C—C—C—CH₂OH ———→ CH₂OH—C—C—C—CH₂OH
         OH   H  OH OH                         H  OH OH                           H  OH OH
         +    —  —  —                          —  —  —                            —  —  —
         1    2  3  4                          2  3  4
```

Man sieht sofort, dass die der Formel 9[1]) entsprechende Aldopentose bei der Reduction einen durch intramolecularen Ausgleich inactiven Pentit Xylit (S. 513), die der Formel 15[1]) entsprechende Pentose einen optisch activen Pentit: l-Arabit (S. 513) ergeben muss. Damit ist nicht nur die Configuration für Xylit und Xylose, l-Arabit und l-Arabinose ermittelt, sondern auch bewiesen, dass der l-Gulose, die aus der Xylose entsteht, die Formel 9[1]) und der l-Glucose, die aus der l-Arabinose aufgebaut werden kann, die Raumformel 15[1]), oder was dasselbe ist, 15[1]) zukommt. Der Raumformel 9[1]) entspricht als Spiegelbild die Formel 11[1]), die daher der d-Gulose zukommt. Der Raumformel 15[1]) entspricht die Formel 5[1]), die daher der d-Glucose zukommt. Daraus folgen für d- und l-Mannose die Formeln 1[1]) und 4[1]), die der Thatsache Rechnung tragen, dass d-Glucose und d-Mannose einer- und l-Glucose und l-Mannose andererseits in dasselbe Glucosazon übergehen, d. h. sich nur durch die Configuration an einem asym. C Atom unterscheiden.

Berücksichtigt man, dass d-Fructose bei der Reduction ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit, bei der Behandlung mit Phenylhydrazin d-Glusazon liefert, so kommen ihr und der ihr entsprechenden d-Arabinose die Raumformeln zu:

```
                +  +  +                          +  +  +
                H  OH OH                         H  OH OH
CH₂OH.CO—C—C—C—CH₂OH              CHO—C—C—C—CH₂OH
                OH H  H                          OH H  H
             d-Fructose                      d-Arabinose.
```

4. Polyoxymonocarbonsäuren.

A. Pentaoxycarbonsäuren.

Die Pentaoxy-monocarbonsäuren entstehen 1) durch weitere Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldosen mit Chlor- oder Bromwasser; 2) durch Reduction der ihnen entsprechenden Aldehydosäuren und Dicarbonsäurelactone; 3) synthetisch aus den Aldopentosen (Arabinose, Rhamnose, S. 514, 515), mittelst CNH etc., analog der Synthese von Glycolsäure aus Formaldehyd und Aethylidenmilchsäure aus Aethylaldehyd:

$$CH_3CHO \xrightarrow{CNH} CH_3CH(OH)CN \xrightarrow[2H_2O]{HCl} CH_3CH(OH).CO_2H$$

$$\underset{\text{l-Arabinose}}{CH_2OH[CHOH]_3CHO} \xrightarrow{CNH} \underset{\text{l-Gluconsäurenitril}}{CH_2OH[CHOH]_3CH(OH)CN} \xrightarrow[2H_2O]{HCl} \underset{\text{l-Gluconsäure l-Arabinosecarbonsäure.}}{CH_2OH[CHOH]_3CH(OH)CO_2H}$$

Verhalten: 1) Als γ- und δ-Oxysäuren sind fast alle diese Säuren im freien Zustande wenig beständig und gehen leicht durch Abgabe von Wasser in ihre Lactone (S. 337) über:

$$C_6H_{12}O_7 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_{10}O_6.$$

2) Von der grössten Bedeutung für den Aufbau der Aldosen ist die von E. Fischer entdeckte Fähigkeit dieser Lactone, die den Säuren selbst abgeht, sich durch Aufnahme von zwei H Atomen in die entsprechenden Aldohexosen (S. 521) zu verwandeln:

$$\underset{\text{d-Gluconsäurelacton}}{C_6H_{10}O_6} \xrightarrow{2H} \underset{\text{d-Glucose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

3) Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin bilden die Pentaoxycarbonsäuren characteristische krystallinische Phenylhydrazide: $C_5H_{11}O_5.CO.N_2H_2C_6H_5$ (B. **22**, 2728). Beim Kochen mit Alkalien werden diese Hydrazide wieder in ihre Componenten gespalten. Von den Hydrazonen der Aldehyde und Ketone unterscheiden sie sich durch die *rothviolette* Färbung, die sie mit conc. Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid geben.

4) Durch Erhitzen mit HJ Säure werden sie in Lactone von γ-Monoxycarbonsäuren umgewandelt (S. 340, 341).

Isomerie. Raumisomere Modificationen der Pentaoxy-n-capronsäure sind der Theorie nach so viele möglich, als Aldohexosen (vgl. S. 535), also 16 optisch active einfache und acht [d+l] Modificationen, die optisch inactiv sind.

Mannonsäure $C_5H_6(OH)_5.CO_2H$. Die syrupösen Säuren: Rechts- oder d-, Links- oder l- und inactive [d+l] Mannonsäure liefern bei der Oxydation d-, l- und [d+l] *Mannozuckersäure* (S. 546). Beim Eindampfen ihrer Lösungen gehen sie in Lactone über, die durch Reduction: d-, l- und [d+l] *Mannose* ergeben, welche sich bei weiterer Reduction in d-*Mannit*, l-*Mannit* und [d+l] *Mannit* umwandeln. [d+l] Mannit ist identisch mit *α-Acrit*, dem Reductionsproduct der synthetischen *α-Acrose* oder [d+l] Fructose. Da man durch Oxydation von [d+l] Mannit oder α-Acrit die [d+l] Mannose, durch Oxydation dieser [d+l] Mannonsäure darstellen und die letztere in d-Mannonsäure und l-Mannonsäure spalten kann, so ist durch diese Reactionen der Aufbau aller Körper der Mannitreihe verwirklicht (S. 532):

d-Mannit ← d-Mannose ← d-Mannonsäurelacton
↑
d-Mannonsäure ⟶ d-Mannozuckersäure
↑
α-Acrose → α-Acrit ← [d+l] Mannose ← [d+l] Mannonsäure → [d+l] Mannozuckersre
[d+l] Fructose [d+l] Mannit
↓
l-Mannonsäure ⟶ l-Mannozuckersäure
↓
l-Mannit ← l-Mannose ← l-Mannonsäurelacton.

d-**Mannonsäurelacton** $C_6H_{10}O_6$, Schmp. 149—153° $[\alpha]_D = + 53,8°$.
l-**Mannonsäurelacton** „ 140—150° $[\alpha]_D = — 54,8°$.
[d+l] **Mannonsäurelacton** $(C_6H_{10}O_6)_2$ „ 149—155°.

d- und l-**Mannonsäurephenylhydrazid** $C_6H_{11}O_6(N_2H_2.C_6H_5)$, Schmp. 214 bis 216°. [d+l] **Mannonsäurephenylhydrazid**, schmilzt rasch erhitzt gegen 230°. Durch Kochen mit Barytwasser gehen die Hydrazide in die Säuren über (B. **22**, 3221), eine Reaction, die zur Reinigung der Säuren vortrefflich geeignet ist.

Von hervorragender Bedeutung ist ferner die theilweise *Umwandlung der d- und l-Mannonsäure durch Erhitzen mit Chinolin auf* 140° *in d- und l-Gluconsäure*, welche letzteren derselben Behandlung unterworfen, theilweise in d- und l-Mannonsäure übergehen.

Diese Bildungsweise der d- und l-Gluconsäure vermittelt den genetischen Zusammenhang der d- und l-Glucose mit der Mannitreihe und ermöglicht damit den Aufbau des Traubenzuckers (S. 531).

Die Bildung der l-Mannonsäure oder l-Arabinosecarbonsäure aus l-Arabinose mit Blausäure neben l-Gluconsäure bildet einen der Uebergänge, die von den Aldopentosen aus den Aufbau der Aldohexosen gestatten:

l-Arabinose ⟶ l-Mannonsäure (l-Arabinosecarbonsre) ⟶ l-Mannonsäurelacton ⟶ l-Mannose
l-Arabinose ⟶ l-Gluconsäure ⟶ l-Gluconsäurelacton ⟶ l-Glucose.

Gluconsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$ ist in drei Modificationen bekannt (B. **23**, 801, 2624; **24**, 1840): Rechts- oder d-Gluconsäure, Links- oder l-Gluconsäure und [d+l] Gluconsäure (Raumformeln vgl. S. 537). 1) Durch Reduction gehen die Lactone dieser drei Säuren in d-Glucose, l-Glucose und [d+l] Glucose, 2) durch Oxydation in d-Zuckersäure, l-Zuckersäure und [d+l] Zuckersäure über. 3) Durch Erhitzen mit Chinolin auf 140° gehen sie theilweise in d-, l- und [d+l] Mannonsäure über (s. o.). Umgekehrt entstehen d- und l- und [d+l] Gluconsäure aus d- und l- und [d+l] Mannonsäure bei derselben Behandlung.

Von den Phenylhydraziden $C_6H_{11}O_6(N_2H_2.C_6H_5)$ der drei Säuren schmelzen die d- und die l-Verbindung rasch erhitzt gegen 200°, das [d+l] Phenylhydrazid schmilzt bei 190°.

d-**Gluconsäure**, *Dextronsäure*, *Maltonsäure*, entsteht 1) aus

Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Stärke und besonders leicht aus d-Glucose (Dextrose) durch Oxydation mit Chlor- oder Bromwasser (B. **17**, 1298); 2) aus d-Mannonsäure s. o. Die syrupöse Säure geht beim Eindampfen oder Stehen theilweise in ihr krystallinisches Lacton $C_6H_{10}O_6$ über, das bei 130—135° schmilzt und mit Natriumamalgam reducirt d-Glucose oder Traubenzucker liefert (B. **23**, 804). Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3, das Calciumsalz mit 1 Mol. Wasser. Die Säure ist rechtsdrehend und reducirt nicht alkalische Kupferlösung.

Pentacetylgluconsäurenitril $C_5H_6(OC_2H_3O)_5CN$ s. B. **26**, 730.

l-*Gluconsäure* entsteht 1) aus l-Mannonsäure (s. o.) und 2) neben l-Mannonsäure aus l-Arabinose mit Blausäure.

[d+l] *Gluconsäure* entsteht aus gleichen Theilen d- und l-Gluconsäure. Ihr schwer lösliches Kalksalz (+ H_2O) bildet sich ähnlich wie traubensaures Calcium beim Vermischen der Lösungen von gleichviel d- und l-gluconsaurem Calcium.

Gulonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, ist in drei Modificationen bekannt, welche durch Oxydation in d-, l- und [d+l] *Zuckersäure* (S. 546) übergehen. Ihre Lactone liefern bei der Reduction d-, l- und [d+l] *Gulose* (S. 529). d-*Gulonsäure* entsteht sowohl aus Glucuronsäure (S. 545), als auch aus d-Zuckersäure durch Reduction. **Lacton**, Schmp. 180—181°. **Phenylhydrazid**, Schmp. 147—148° (B. **24**, 526). l-*Gulonsäure*, *Xylosecarbonsäure* entsteht aus Xylose (S. 515) durch CNH, eine Reaction, welche ebenfalls (S. 540) die Aldopentosen mit den Aldohexosen verknüpft. l-**Gulonsäurelacton**, Schmp. 185°. **Phenylhydrazid**, Schmp. 147—149° (B. **23**, 2628; **24**, 528). [d+l] *Gulonsäure* geht leicht in das Lacton über, das sich beim Krystallisiren in d- und l-Gulonsäurelacton spaltet. [d+l] Gulonsaures Calcium ist schwerer löslich als d- und l-gulonsaures Calcium. [d+l] **Gulonsäurephenylhydrazid**, Schmp. 153—155° (B. **25**, 1025).

Galactonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$ ist in drei Modificationen bekannt. [d+l] *Galactonsäure* wird durch Reduction des Schleimsäureaethylesters und des Schleimsäurelactons erhalten. [d+l] **Lacton**, Schmp. 122—125°. **Phenylhydrazid**, Schmp. 205°. Mittelst des Strychninsalzes ist diese Säure spaltbar in das in Alkohol leichter lösliche l-Salz und das schwerer lösliche d-Salz (B. **25**, 1256). l-*Galactonsäure* gleicht ausserordentlich der schon länger bekannten:

d-**Galactonsäure**, *Lactonsäure* $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, welche durch Oxydation von Milchzucker, d-Galactose und arabischem Gummi mit Bromwasser entsteht. Sie lässt sich in d-Talonsäure umwandeln und aus dieser darstellen s. u. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht sie in Schleimsäure (S. 547) über. Sie krystallisirt und liefert bei 100° d-**Galactonsäurelacton** $C_6H_{10}O_6$, Schmp. 90—92°, das sich mit Krystallwasser verbindet zu $C_6H_{10}O_6 + H_2O$, Schmp. 64—65° (A. **271**, 83). **Calciumsalz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$. **Phenylhydrazid**, Schmp. 200—205°. Durch Reduction liefert das Lacton d-Galactose (S. 529).

d-**Talonsäure** $CH_2CH[CHOH]_4CO_2H$, bildet sich aus d-Galactonsäure beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 140—150°. Umgekehrt entsteht d-Galactonsäure aus d-Talonsäure bei derselben Behandlung (B. **24**, 3622). Durch Reduction liefert sie d-Talose (S. 529).

Chitonsäure entsteht, indem man HCl Glucosamin (S. 529) mit NO_2Ag in Chitose verwandelt und dieses nicht isolirte Zwischenproduct mit Bromwasser (B. **27**, 140) oxydirt.

α-**Rhamnosecarbonsäure** $CH_3[CHOH]_5.CO_2H$, entsteht aus Rhamnose (Isodulcit, S. 515) mit CNH u. s. w. **Lacton** $C_7H_{12}O_6$, Schmp. 162—168° (B. **21**, 2173). **Phenylhydrazid** $C_7H_{13}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, schmilzt gegen 210° (B. **22**, 2733). Durch Erhitzen mit HJ Säure und Phosphor wird die Säure zu normaler Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$ reducirt. Durch Natriumamalgam wird das Lacton in *Methylhexose* (S. 529) verwandelt (B. **23**, 936). Durch Oxydation geht sie in Schleimsäure über (B. **27**, 384). Mit Pyridin auf 150—155° erhitzt, wird sie theilweise in *β-Rhamnosecarbonsäure* umgewandelt, deren **Lacton** bei 134—138° und deren **Phenylhydrazid** bei 170° schmilzt. Durch Oxydation wird die *β*-Säure in l-Taloschleimsäure (S. 548) übergeführt.

B. Aldohexosecarbonsäuren, Hexaoxymonocarbonsäuren.

Derartige Säuren sind durch Addition von Blausäure und Verseifen des Nitrils mit HCl Säure aus d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose und d-Fructose erhalten worden.

1) **Mannoheptonsäure** ist in drei Modificationen bekannt.

d-**Mannosecarbonsäure**, d-*Mannoheptonsäure* $CH_2OH[CHOH]_5CO_2H$, aus d-Mannose (A. **272**, 197). **Phenylhydrazid**, Schmp. 220°. **Lacton** 148—150°, wird mit Natriumamalgam zu d-Mannoheptose und diese zu Perseït reducirt, während mit HJ Säure Heptolacton und n-Heptylsäure gebildet werden (B. **22**, 370; **23**, 936, 2226). Durch Oxydation geht die Säure in l-Pentoxypimelinsäure über (A. **272**, 194). l-*Mannosecarbonsäure* aus l-Mannose. **Phenylhydrazid** schmilzt gegen 220°. **Lacton**, Schmp. 153—154°. [d+l] Mannosecarbonsäure entsteht aus d- und l-Mannosecarbonsäure, sowie aus [d+l] Mannose (A. **272**, 184).

2) *α*-d-**Glucosecarbonsre**, *α*-d-*Glucoheptonsre* $CH_2OH[CHOH]_5CO_2H$ entsteht 1) aus d-Glucose neben der *β*-Säure (s. w. u.), 2) aus der *β*-Säure durch Erhitzen mit Pyridin auf 140°, 3) bei der Hydrolyse von Lactose- und Maltosecarbonsäure (S. 552, 553) (A. **272**, 200). Ihr **Lacton** schmilzt bei 140—145°, wird durch Natriumamalgam zu d-Glucoheptose, durch HJ Säure zu Heptolacton (S. 341) und n-Heptylsäure (S. 245) reducirt. Die Säure liefert bei der Oxydation inactive Pentoxypimelinsäure (S. 548). Das *α*-d-Phenylhydrazid schmilzt bei 171° (B. **19**, 1916; **23**, 936; Raumformel A. **270**, 65). *β*-d-*Glucosecarbonsäure* entsteht neben der *α*-Säure aus d-Glucose. **Phenylhydrazid**, Schmp. 150—152°. Ihr Lacton schmilzt bei 151—152° und liefert durch Reduction *β*-d-Glucoheptose (S. 531).

d-**Galactosecarbonsäure** $CH_2OH[CHOH]_5CO_2H$, Schmp. 145°, entsteht aus d-Galactose. Ihr **Lacton** schmilzt bei 150° und wird durch Natriumamalgam in Galaheptose (S. 531) verwandelt. Die Säure geht durch Oxydation in Carboxy-d-galactonsäure (S. 548) über (B. **21**, 915; **22**, 521, **23**, 936).

d-**Fructosecarbonsäure** $CH_2OH[CHOH]_3.C(OH)(CO_2H).CH_2OH$, entsteht aus d-Fructose oder Laevulose mit Blausäure und liefert bei der Oxydation Tetrahydroxybutantricarbonsäure. Ihr Lacton schmilzt bei 130° und liefert bei Reduction mit Natriumamalgam zwei Aldoheptosen mit verzweigter C Kette (B. **23**, 937). Durch Reduction mit HJ Säure entsteht Heptolacton und weiter-

Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$, die mit der Methyl-normalbutylessigsäure (S. 245) identisch ist. Es ergiebt sich hieraus, dass die *Laevulose einen Ketonalkohol* darstellt (Kiliani, B. **19**, 1914; **23**, 451; **24**, 348).

C. Aldoheptosecarbonsäuren, Heptaoxycarbonsäuren.

d-**Mannooctonsäure** $CH_2OH[CHOH]_6CO_2H$, aus d-Mannoheptose (S. 530). Ihr Hydrazid schmilzt bei 243°, ihr Lacton gegen 168°, reagirt neutral schmeckt süss und liefert durch Reduction d-Mannooctose (S. 531).

D. Aldooctosecarbonsäuren, Octooxycarbonsäuren.

d-**Mannononsäure** $CH_2OH[CHOH]_7CO_2H$, aus d-Mannooctose (S. 531). Ihr Hydrazid schmilzt bei 254°, ihr Lacton bei 176° und giebt durch Reduction d-Mannononose (S. 531).

5. Tetraoxy- und Pentaoxyaldehydosäuren.

d-**Glucuronsäure** $CHO[CHOH]_4CO_2H$. Sie entsteht aus Euxanthinsäure (s. d.) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Verschiedene Glucosid-artige Verbindungen der Glucuronsäure mit Campher, Borneol, Chloral, Butylchloral, Phenol und anderen Körpern (B. **19**, 2919; R. 762) finden sich im Harn nach der Einführung dieser letzteren Körper in den Organismus. Hierbei vereinigen sich die genannten Substanzen mit der Aldehydogruppe des Traubenzuckers, dessen primäre Alkoholgruppe alsdann oxydirt wird. Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden sie gespalten. Die Glucuronsäure bildet einen Syrup, der leicht in das süss schmeckende, bei 175—178° schmelzende Lacton $C_6H_8O_6$ übergeht. Durch Bromwasser wird die Glucuronsäure zu Zuckersäure oxydirt; umgekehrt entsteht sie durch Reduction von d-Zuckersäure (B. **23**, 937) und geht durch Reduction in d-Gluconsäure (S. 542) über (B. **24**, 525). In der Campherglucuronsäure und der Euxanthinsäure ist die Aldehydogruppe der Säure festgelegt. **Urochloralsäure** $C_8H_{11}Cl_3O_7$, Schmp. 142°, spaltet sich unter Wasseraufnahme beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Glucuronsäure und Trichloraethylalkohol (S. 127). **Urobutylchloralsäure** $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ zerfällt ähnlich der Urochloralsäure in Glucuronsäure und $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbutylalkohol (S. 128).

Aldehydogalactonsäure $COH[CHOH]_5CO_2H$, entsteht aus d-Galactosecarbonsäure und geht in Carboxygalactonsäure (S. 548) über.

6. Polyoxydicarbonsäuren.

A. Tetraoxydicarbonsäuren.

Tetraoxydicarbonsäuren entstehen durch Oxydation verschiedener Kohlenhydrate mit Salpetersäure und werden auch leicht aus den entsprechenden Monocarbonsäuren durch Oxydation mit Salpetersäure gebildet. Die wichtigsten sind die Mannozuckersäuren, die Zuckersäuren und die Schleimsäuren. Mannozuckersäuren entstehen aus Mannonsäuren (S. 541). Zuckersäuren aus Gluconsäuren (S. 542). Schleimsäure aus Galactonsäure (S. 543).

Durch vorsichtige Reduction lassen sich ihre Lactone in Aldehydocarbonsäuren und Monocarbonsäuren verwandeln. Bei durch-

greifender Reduction mit Jodwasserstoff liefern die oben genannten Säuren n-Adipinsäure (S. 445), sie sind daher als raumisomere Tetraoxyadipinsäuren aufzufassen, von denen die Theorie 10 einfache und 4 Doppelformen voraussehen lässt, wie von den n-Hexiten (S. 535). Durch Erhitzen mit HCl Säure oder HBr Säure liefern sämmtliche Tetraoxyadipinsäuren mehr oder weniger leicht Dehydroschleimsäure (B. **24**, 2140).

1) **Mannozuckersäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$, ist in drei Modificationen bekannt (Raumformel S. 537), die aus den Salzen abgeschieden, in Doppellactone übergehen und durch Oxydation der drei Mannonsäuren (S. 541) durch Salpetersäure erhalten werden.

[d+l] *Mannozuckersäurelacton* $C_6H_6O_6$, schmilzt u. Zers. bei 190°, es entsteht durch Vereinigung von d- und l-Mannozuckersäurelacton und aus [d+l] Mannonsäurelacton. **Diamid**, Schmp. 183—185°. **Dihydrazid**, Schmp. 220—225° (B. **24**, 545). d-*Mannozuckersäurelacton* $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, schmilzt wasserfrei unt. Zers. bei 180—192°. Es entsteht durch Oxydation von d-Mannit, d-Mannose und d-Mannonsäure mit Salpetersäure. **Diamid**, Schmp. 189°. **Dihydrazid**, Schmp. 212° (B. **24**, 544). l-*Mannozuckersäurelacton*, *Metazuckersäure* $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, Schmp. 68°, wasserfrei Schmp. 180°, entsteht durch Oxydation von l-Mannonsäure- oder l-Arabinosecarbonsäurelacton (B. **20**, 341, 2713). **Diamid**, Schmp. 189 bis 190°. **Dihydrazid**, Schmp. 212—213°. **Diacetyl-l-mannozuckersäurelacton**, Schmp. 155° (B. **21**, 1422; **22**, 525; **24**, 541).

2) **Zuckersäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$, ist in drei Modificationen bekannt (Raumformeln S. 536, 537), von denen die d-Zuckersäure die gewöhnliche Zuckersäure ist.

[d+l] *Zuckersäure* entsteht aus [d+l] Gluconsäure durch Oxydation. Ihr Monokaliumsalz bildet sich beim Vermischen der Lösungen gleichgrosser Mengen d- und l-Salz. **Dihydrazid**, Schmp. 210° (B. **23**, 2622).

Die *gew.* oder d-*Zuckersäure* entsteht aus Rohrzucker (B. **21**, R. 472), d-Glucose oder Traubenzucker, d-Gluconsäure und d-Gulonsäurelacton (B. **24**, 521) und vielen Kohlenhydraten durch Oxydation mit Salpetersäure, ferner aus Glucuronsäure mit Bromwasser (S. 545).

Sie bildet eine zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Masse, die rechts dreht und allmählich zu einem Krystallbrei der Lactonsäure $C_6H_8O_7$, Schmp. 130—132° erstarrt. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Glucuronsäure, mit HJ Säure in n-Adipinsäure über. Durch Oxydation liefert die d-Zuckersäure: Oxalsäure und d-*Weinsäure* (B. **27**, 396).

Salze. **Monokaliumsalz** $C_6H_9O_8K$ und **Ammoniumsalz** $C_6H_9O_8(NH_4)$, sind in kaltem Wasser schwer löslich. **Diaethylester**, krystallinisch. **Tetraacetyldiaethylester**, Schmp. 61°. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die freie Zuckersäure entsteht das Lacton der Diacetyl-zuckersäure

$C_6H_4(O.C_2H_3O)_2O_4$, das bei 188⁰ schmilzt. Diamid, weisses Pulver. Dihydrazid, schmilzt bei 210⁰ unt. Zers. (B. **21**, 186).

l-*Zuckersäure* entsteht aus l-Gluconsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, ist der d-Zuckersäure ganz ähnlich, aber linksdrehend und bildet ein Dihydrazid, das bei 214⁰ schmilzt.

3) **Schleimsäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$. *Acidum mucicum* entspricht in der Constitution dem Dulcit und besitzt von den beiden theoretisch denkbaren durch intramolecularen Ausgleich optisch inactiven Modificationen der n-Tetraoxyadipinsäure die Raumformel Nr. 8) (S. 536), wie aus ihrer Oxydation zu Traubensäure und aus ihrer Bildung durch Oxydation von α-Rhamnosecarbonsäure (S. 544) folgt (B. **27**, 396).

Die Schleimsäure entsteht ferner durch Oxydation von Dulcit, Milchzucker (Darstellung: A. **227**, 224), d- und l-Galactose, d- und l-Galactonsäure, sowie fast aller Gummiarten.

Sie bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das bei 210⁰ unter Zersetzung schmilzt und in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser geht die Schleimsäure in eine leicht lösliche Lactonsäure $C_6H_8O_7$ über, die früher als *Paraschleimsäure* bezeichnet wurde und der d-Zuckerlactonsäure (S. 546) entspricht (B. **24**, 2141). Durch Reduction geht diese Schleimlactonsäure in [d+l] Galactonsäure (S. 543) über (B. **25**, 1247). Durch Erhitzen mit Pyridin auf 140⁰ liefert die Schleimsäure die *Alloschleimsäure*, aus der sie unter denselben Bedingungen entsteht.

Sehr bemerkenswerth ist die leichte Umwandlung der Schleimsäure in Furfuranderivate. Beim Erhitzen mit rauchender HCl oder HBr Säure bildet sie eine Furfurandicarbonsäure, die *Dehydroschleimsäure*:

$$\begin{matrix} CH(OH).CH(OH).CO_2H \\ CH(OH).CH(OH).CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH{=}C{-}CO_2H \\ CH{=}C{-}CO_2H \end{matrix}{>}O + 3H_2O.$$

Beim Erhitzen der Schleimsäure für sich entsteht durch weitere Abspaltung von CO_2 eine Furfuranmonocarbonsäure, die *Brenzschleimsäure*: $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_3O.CO_2H + 3H_2O + CO_2$.

Beim Erhitzen mit Schwefelbaryum entsteht in analoger Weise α-Thiophencarbonsäure (B. **18**, 456).

Beim Erhitzen ihres Diammoniumsalzes entsteht Pyrrol, NH_3, CO_2 und Wasser: $C_6H_8(NH_4)_2O_8 = C_4H_4NH + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O$.

Salze und Ester. Das Dikalium- und Diammoniumsalz krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die primären Salze lösen sich leicht. Das Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_8$ ist unlöslich. **Diaethylester**, Schmp. 158⁰. **Tetracetyldiaethylester**, Schmp. 177⁰ (B. **21**, R. 186). Ueber Einwirkung von PCl_5 auf Schleimsäure s. Muconsäure S. 458.

4) **Alloschleimsäure** $C_6H_{10}O_8$, schmilzt bei 166—171⁰, ist optisch inactiv und leichter löslich als Schleimsäure, aus der sie beim Erhitzen mit Pyridin entsteht und in die sie übergeht (vgl. Schleimsäure) (B. **24**, 2136).

5) **Taloschleimsäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$ ist in zwei raumisomeren Modificationen (S. 536, 537) bekannt: d-*Taloschleimsäure* schmilzt gegen 158⁰ unt. Zers. und entsteht durch Oxydation von d-Talonsäure (B. **24**, 3625). l-*Taloschleimsäure* wird durch Oxydation von β-Rhamnosecarbonsäure (S. 544) bereitet (B. **27**, 384).

6) **Isozuckersäure** $CO_2H.\overbrace{CH.CH(OH).CHOH.CH}^{O}CO_2H$, Schmp. 185⁰, $[\alpha]_D = + 46{,}1^0$, entsteht aus HCl Glucosamin (S. 529) durch Oxydation mit Salpetersäure (B. **19**, 1258). Die Isozuckersäure selbst und einige ihrer Derivate sind als Tetrahydrofurfuranabkömmlinge aufzufassen, wie dies die Constitutionsformel der Isozuckersäure zum Ausdruck bringt. Andere Abkömmlinge sind auf die Isozuckersäure + H_2O, also auf Tetraoxyadipinsäure zu beziehen und werden als Derivate der Norisozuckersäure bezeichnet, z. B. **Norisozuckersäurediaethylester** $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$, Schmp. 73⁰, geht im Exsiccator in **Isozuckersäurediaethylester** $C_6H_6O_7(C_2H_5)_2$, Schmp. 101⁰ über. **Diacetylisozuckersäureester**, Schmp. 49⁰ (B. **27**, 118).

B. **Pentaoxydicarbonsäuren.**

Pentaoxypimelinsäure $CO_2H[CHOH]_5CO_2H$ entsteht aus der Glucosecarbonsäure (S. **544**) durch Oxydation mit Salpetersäure. Das L a c t o n ist krystallinisch und schmilzt bei 143⁰ (B. **19**, 1917).

Carboxygalactonsäure $CO_2H[CHOH]_5CO_2H$ entsteht aus Galactosecarbonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 171⁰ unt. Zers. (B. **22**, 523).

Kohlenhydrate[1].

Als Kohlenhydrate bezeichnete man eine Anzahl in der Natur weit verbreiteter Verbindungen, welche die natürlichen Zuckerarten und ihnen verwandte Körper umfassten, sechs oder ein Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen enthielten und in denen das Verhältniss der Wasserstoff- und Sauerstoffatome dasselbe war wie im Wasser.

Die meisten Kohlenhydrate entstehen in den Pflanzen, aber auch im thierischen Organismus bilden sich Kohlenhydrate. Dem Pflanzenreich entstammende Kohlenhydrate finden die mannigfaltigste Verwendung.

Kohlenhydrate dienen zur Bereitung alkoholischer Getränke (S. 122). Zuckerarten, besonders der Rohrzucker bilden die Würze für zahllose Speisen. Die Stärke macht einen Hauptbestandtheil des Getreidemehls verschiedener Herkunft aus, aus dem das Brot, das wichtigste Nahrungsmittel, bereitet wird. Sie findet sich in den Hülsenfrüchten und Kartoffeln angehäuft. Die ihr verwandte Cellu-

---

1) Ausführlich sind die Kohlenhydrate in dem Artikel: „Kohlenhydrate“ in L a d e n b u r g's Hdw. der Chemie, Bd. 6, S. 1—198 von B. T o l l e n s behandelt. Dieser Artikel ist auch als Sonderwerk im Buchhandel erschienen.

lose ist der Hauptbestandtheil des Holzes und dient zur Herstellung von Papier und von Sprengmitteln. Im Verein mit den Eiweisskörpern sind die Kohlenhydrate die für den Menschen werthvollsten Kohlenstoffverbindungen.

Man theilt die Kohlenhydrate nach der Moleculargrösse ein in:

Monosen oder Monosaccharide,
Saccharobiosen, Disaccharide,
Saccharotriosen, Trisaccharide,
Polysaccharide.

Die Monosaccharide, zu denen der Traubenzucker und Fruchtzucker gehören, sind bereits früher, als die ersten Oxydationsproducte der sechssäurigen Alkohole, im Anschluss an die letzteren abgehandelt worden (S. 520).

Fast alle natürlich vorkommenden Kohlenhydrate sind optisch activ, indem ihre Lösungen die Polarisationsebene ablenken (S. 59). Das specif. Drehungsvermögen ist nicht nur durch die Temperatur und Concentration der Lösungen, sondern häufig auch durch die Anwesenheit inactiver Substanzen beeinflusst (B. **21**, 2588, 2599). Einige Substanzen zeigen ferner die Erscheinung der Birotation und Semirotation (S. 527). Der Eintritt der constanten Rotation wird meist durch kurzes Erhitzen der Lösungen erreicht. Die Bestimmung des Drehungsvermögens der Kohlenhydrate mittelst des Saccharimeters dient zur Bestimmung ihrer Reinheit oder zur Ermittelung ihres Gehaltes in Lösungen: *optische Zuckerprobe, Saccharimetrie* (S. 551).

A. Disaccharide, Saccharobiosen.

Disaccharide, aus 2 Molecülen der Glucosen oder Monosen bestehend (S. 520) und daher auch Biosen genannt, sind bisher nur von den Hexosen $C_6H_{12}O_6$ bekannt. Sie besitzen demnach die Formel $C_{12}O_{22}O_{11}$ und zerfallen unter Aufnahme von Wasser in zwei Molecüle der Hexosen:

$$C_{12}O_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6,$$

eine Reaction, die man als hydrolytische Spaltung oder Hydrolyse bezeichnet und der auch die höheren Kohlenhydrate fähig sind.

Ihrer Constitution nach stellen die Disaccharide ätherartige Anhydride der Hexosen dar, indem die Bindung entweder durch die Alkohol- oder die Aldehydo- oder Ketogruppe vermittelt wird. Milchzucker und Maltose enthalten noch die Aldosegruppe CH(OH). CHO, da sie Fehling'sche Lösung beim Kochen reduciren, mit Phenylhydrazin Osazone bilden und durch Oxydation mit Bromwasser

einbasische Säuren $C_{12}H_{22}O_{12}$, Lacto- und Maltobionsäure (S. 553) geben (B. **21**, 2633; **22**, 361). Im Rohrzucker dagegen, der nicht reducirt und kein Osazon bildet, scheinen beiderseits die reducirenden Gruppen des Trauben- und Fruchtzuckers gebunden zu sein.

Die Hydrolyse der Saccharobiosen wurde bereits bei der *geistigen Gährung* S. 122 eingehend besprochen; sie wird bewirkt durch ungeformte Fermente oder Enzyme, wie *Diastase* (S. 564) und *Synaptase* oder *Emulsin*, das in süssen und bitteren Mandeln enthalten ist.

Aehnlich wirkt das lösliche Ferment des Speichels: *Ptyalin*, des Bauchspeichels: *Pankreasdiastase* und anderer thierischer Secrete, sowie das *Invertin*, das die rechtsdrehende Rohrzuckerlösung in eine linksdrehende *Invertzucker*lösung umwandelt (S. 122).

Aehnlich den Enzymen können auch verdünnte Säuren die Hydrolyse der Di- und Polysaccharide bewirken, z. B. die Inversion des Rohrzuckers. Die Schnelligkeit der Reaction steht nach Ostwald in genauer Beziehung zu der Affinitätsgrösse der Säuren (J. pr. Ch. [2] **31**, 307).

Bei längerem oder zu starkem Erhitzen mit Säuren findet eine Reversion statt, indem die Glucosen, namentlich Fructose, eine rückläufige Condensation zu dextrinähnlichen Substanzen erleiden (B. **23**, 2094).

Rohrzucker, *Saccharose*, *Saccharobiose* $C_{12}H_{22}O_{11}$, der wichtigste Zucker, findet sich im Safte vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr, *Saccharum officinarum* (20 pct. des Saftes), in einigen Ahornarten, in der Zuckerhirse *Sorghum saccharatum*, in den Runkelrüben *Beta maritima* (10—20 pct.), aus denen er fabrikmässig dargestellt wird, und in vielen Pflanzensamen (B. **27**, 62). Während die Hexosen hauptsächlich in den Früchten vorkommen, ist der Rohrzucker meist im Stamme der Pflanzen enthalten.

Geschichte. Die Gewinnung des Rohrzuckers aus Zuckerrohr geht bis in die ältesten Zeiten zurück. Im Mittelalter gehörte der Rohrzucker in Deutschland noch zu den Seltenheiten, erst nach der Entdeckung Amerikas wurde er allmählich als Versüssungsmittel eingeführt. 1747 fand Marggraf[1]) in Berlin den Rohrzucker in der Zuckerrübe auf und seine Beobachtungen bildeten die Grundlage der Rübenzucker-Industrie. 1801 errichtete Achard auf dem Gute Cunern in Schlesien die erste Runkelrübenzuckerfabrik. Die von Napoleon I. verhängte Continentalsperre förderte die Entwickelung der jungen Industrie, die im Laufe der letzten 50 Jahre eine immer sich steigernde Bedeutung als landwirthschaftliches Gewerbe für Deutschland gewann, das etwa $^1/_4$ des sämmtlichen auf der

---

1) Ein Jahrhundert chemischer Forschung unter dem Schirme der Hohenzollern von A. W. Hofmann, 1881.

Erde gewonnenen Zuckers hervorbringt. 1891/92 verarbeiteten 403 Fabriken 9,488002 Tonnen (1 Tonne = 1000 Kilo) Rüben, die auf 164774 Hectaren geerntet waren, 1,144368 Tonnen Rohzucker lieferten und dem Staat 72,000000 M. an Steuern abwarfen[1]).

Technische Gewinnung[2]). Man entzieht den Rohrzucker dem Zuckerrohr und den in feine Schnitzel zerschnittenen Runkelrüben am besten durch Diffusion. Der zuckerhaltige Rübensaft diffundirt durch die Zellwände, während die Colloïde in den Zellen zurückbleiben. Der filtrirte Saft wird bei 80—90⁰ mit Kalkmilch behandelt zur Neutralisation der Säuren und Abscheidung der Eiweissstoffe. Der dann mit CO_2, Phosphorsäure oder der gährungshemmenden SO_2 gesättigte und durch Thierkohle filtrirte Dünnsaft wird in Vacuumapparaten bis zur Krystallisation concentrirt. Aus dem Dicksaft krystallisirt der Rohzucker, den man durch Abschleudern in Centrifugen von der Mutterlauge: Melasse befreit und durch Auswaschen, Decken mit reiner Zuckerlösung: Klärsel, oder durch Umkrystallisiren reinigt: raffinirter Zucker.

Aus der syrupförmigen nicht mehr zum Krystallisiren zu bringenden Melasse wird der Zucker gewonnen: 1) Durch Osmose, die auf der Diffusion durch Pergamentpapier in Filterpressen ähnlichen Apparaten beruht; 2) durch Elution (Scheibler 1865). Nach dem letzteren Verfahren werden aus der Melasse mittelst Kalk oder Strontian zunächst schwer lösliche Saccharate dargestellt (s. u.), welche man durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol (Elution) von den Beimengungen befreit. Die gereinigten Saccharate werden dann durch Kohlensäure zerlegt (saturirt), und der gewonnene Dünnsaft, wie oben ausgeführt, weiter verarbeitet. Die Melasse wird auch zur Darstellung von Branntwein: Rum verwendet (S. 124).

Eigenschaften. Der Rohrzucker krystallisirt in grossen monoklinen Prismen (Kandiszucker) und löst sich in $^1/_3$ Th. Wasser bei 15^0, in Alkohol ist er schwer löslich. Sein spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20^0} = +66{,}5^0$ (B. 17, 1757). Er schmilzt bei 160^0 und erstarrt zu einer glasigen Masse (Gerstenzucker), die allmählich wieder krystallisirt. Auf $190—200^0$ erhitzt, verwandelt er sich in eine braune, nicht mehr krystallisationsfähige Masse — Caramel genannt, welche zum Färben von Liqueuren dient.

Man bestimmt den Gehalt einer Rohrzuckerlösung durch Polarisation mit dem *Zucker-Apparat* von Soleil-Ventzke-Scheibler oder dem *Halbschattenapparat* von Schmidt und Hänsch, ferner aus dem spec. Gew. mittelst des *Saccharimeters* von Brix.

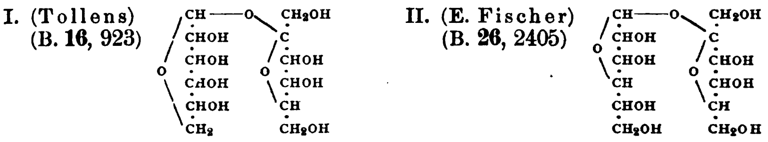
Umwandlungen und Constitution. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt der Rohrzucker in d-Glucose und d-Fructose (Inversion, S. 122). Auch durch Fermente (S. 550) wird er hydrolysirt. Erst nach der Hydrolyse vermag er Fehling'sche Lö-

---

1) Statistisches Jahrbuch für das deutsche Reich, herausgegeben vom Kaiserlichen statistischen Amt. 14. Jahrgang 1893. S. 24, 174.

2) Hdb. d. chem. Technologie, Ferd. Fischer 1893. S. 851—888.

sung zu reduciren. Mit conc. Schwefelsäure gemischt, verwandelt er sich in schwarze, humusartige Körper. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen d-Zuckersäure, i-Weinsäure und Oxalsäure. Mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt, entsteht der Octacetylester $C_{12}H_{14}O_3[OCOCH_3]_8$. Der letzteren Thatsache und der Wirkungslosigkeit auf Fehling'sche Lösung tragen folgende Formeln Rechnung:



Saccharate. Mit Basen bildet der Rohrzucker Saccharate $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 2H_2O$, fällbar durch Alkohol. $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$ krystallisirt beim Abkühlen. $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ in Wasser sehr schwer löslich (B. **16**, 2764). Aehnliche Saccharate bilden Strontian und Baryt (B. **16**, 984) (S. 551).

Tetranitrosaccharose $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ explodirt heftig.

Milchzucker, *Lactose, Lactobiose* $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ findet sich in der Milch der Säugethiere, in der Amniosflüssigkeit der Kühe und in einigen pathologischen Secreten.

Man gewinnt den Milchzucker aus den Molken, der Flüssigkeit, welche bei der Käsebereitung nach Ausscheidung des Caseïns und Fettes hinterbleibt, durch Eindampfen bis zur Krystallisation.

Der Milchzucker bildet rhombische Prismen, wird bei 140° wasserfrei und schmilzt bei 205° unter Zers. Er löst sich in 6 Th. kaltem und 2,5 Th. heissem Wasser und schmeckt schwach süss; in Alkohol ist er unlöslich. Die wässerige Lösung dreht nach rechts und zeigt Birotation (S. 527). Aehnlich den Hexosen reducirt er ammoniak. Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung aber erst beim Kochen (S. 549).

Umwandlungen und Constitution. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Galactose und d-Glucose; gährt mit Hefe nur schwierig, erleidet aber leicht die Milchsäuregährung (S. 330). Mit Salpetersäure giebt er d-Zuckersäure und Schleimsäure; mit Brom **Lactobionsäure** $C_{12}H_{22}O_{12}$, die sich in d-Gluconsäure und d-Galactose spaltet (B. **22**, 362). Durch Blausäureaddition entsteht **Lactosecarbonsäure** $C_{12}H_{23}O_{11}.CO_2H$, die in d-Glucoheptonsäure (S. 544) und d-Galactose zerfällt (A. **272**, 198). Vgl. auch Isosaccharin S. 516. **Phenyllactosazon** $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$, Schmp. 200° (B. **20**, 829). **Octoacetylmilchzucker** $C_{12}H_{14}O_3[OCO.CH_3]_8$, Schmp. 95 bis 100° (B. **25**, 1453). Diese Umwandlungen würde folgende Milchzuckerformel verständlich finden lassen:

$$CH_2OH.CHOH.CH\overbrace{.[CHOH]_2CH}^{O}—O—CH_2[CHOH]_4CHO.$$

Maltose, *Malzzucker, Maltobiose* $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ist die bei der Einwirkung von Malzdiastase auf Stärke beim Branntwein- und Biermaischen (S. 123) neben Dextrin entstehende, direct gährungs-

fähige Zuckerart. Ferner entsteht sie als Zwischenproduct bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke und von ungeformten Fermenten (S. 550, 564): *Diastase, Speichel, Pankreas* auf Glucogen (S. 555). Sie bildet eine harte weisse Krystallmasse; $[\alpha]_D = +140,6^0$ und wird aus verkleisterter Stärke durch Diastase dargestellt (B. **220**, 209).

Umwandlungen. Die Maltose vergährt unmittelbar mit Hefe, reducirt Fehling'sche Lösung, aber nur gegen $^2/_3$ soviel als Traubenzucker, dem sie sehr ähnlich ist (A. **220**, 220).

Durch Diastase wird die Maltose nicht weiter verändert; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie unter Wasseraufnahme in d-Glucose oder Traubenzucker verwandelt. Durch Salpetersäure wird sie zu d-Zuckersäure (S. 546), durch Chlorwasser zu Maltobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ oxydirt, welche in Traubenzucker und d-Gluconsäure zerfällt. Durch Blausäureaddition geht sie in Maltosecarbonsäure $C_{12}H_{23}O_{11}.CO_2H$ über, die sich in d-Glucose und d-Glucoheptonsäure spalten lässt (A. **272**, 200). Durch Kochen mit Kalkwasser bildet sie *Isosaccharin* (S. 516). **Octoacetylmaltose** $C_{12}H_{14}O_3(OCO.CH_3)_8$, Schmp. 150—155^0 (A. **220**, 216). **Phenylmaltosazon**, Schmp. 206^0 (B. **20**, 831). Maltose ist ähnlich wie Milchzucker constituirt (s. o. u. B. **22**, 1941).

Weniger wichtig sind die folgenden Saccharobiosen: **Isomaltose** $C_{12}H_{22}O_{11}$, isomer mit Maltose entsteht aus d-Glucose mit HCl (B. **23**, 3688) und beim Maischprocess (B. **25**, R. 577) $[\alpha]_D = +139-140^0$. Mit Hefe wird sie vergohren, durch Diastase in Maltose übergeführt. **Osazon**, Schmp. 150—153^0.

Mycose, *Trehalose* $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ (B. **24**, R. 554; **26**, 1332) findet sich in einigen Pilzen, z. B. in dem Steinpilz *Boletus edulis*, im Mutterkorn und in der orientalischen Trehala. Sie geht mit Säuren in d-Glucose über (B. **26**, 3094). **Melibiose** $C_{12}H_{22}O_{11}$ aus Melitriose s. unten. Zerfällt in d-Glucose und d-Galactose (B. **22**, 3118; **23**, 1438, 3066).

Agavose $C_{12}H_{22}O_{11}$, aus den Stengeln der *Agave americana* (B. **26**, R. 189). **Lupeose** $C_{12}H_{22}O_{11}$, aus den Samen der Lupine (B. **25**, 2213).

B. Trisaccharide, Saccharotriosen.

Raffinose, *Melitose, Melitriose* $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (B. **21**, 1569) $[\alpha]_D = 104^0$, findet sich in grösserer Menge in der australischen Manna (von Eucalyptusarten) und im Baumwollensamenmehl, in geringer Menge in den Runkelrüben, und häuft sich, da sie leichter löslich ist als Rohrzucker, bei der Zuckerfabrikation in der Melasse an. Aus letzterer krystallisirt sie in den Nachproducten mit dem in Aethylalkohol leichter löslichen A. **232**, 173) Zucker aus, dessen Krystalle dadurch eigenthümlich zugespitzt erscheinen und ein grösseres Drehungsvermögen zeigen (*Pluszucker*). Quantitative Bestimmung s. B. **19**, 2872, 3116. Durch Hydrolyse geht sie in Melibiose und d-Fructose über (B. **22**, 1678; **23**, R. 103).

Melecitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ (B. **22**, R. 759) findet sich im Saft von *Pinus larix* und in der persischen Manna, ist weniger süss und stärker polarisirend als Rohrzucker. Wasserfrei schmilzt sie bei bei 148^0 (B. **26**, R. 694).

Stachyose $C_{18}H_{32}O_{16}$, aus den Wurzelknollen von *Stachys tubérifera* (B. **24**, 2705).

C. Polysaccharide.

Die Polysaccharide von der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ besitzen alle ein weit höheres Moleculargewicht $(C_6H_{10}O_5)_n$ und weisen weit grössere Abweichungen von den Hexosen auf, als die Di- und Trisaccharide. Sie sind meist amorph und in Wasser nicht löslich. Durch Hydrolyse beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung von ungeformten Fermenten (S. 123, 550, 564) werden alle schliesslich in Monosen gespalten (s. Dextrin). Die alkoholische Natur der Polysaccharide äussert sich in ihrer Fähigkeit, Acetyl- und Salpetersäureester zu bilden. Man kann die Polysaccharide eintheilen in: Stärkearten, Gummiarten, Cellulose.

Stärkearten: 1) **Stärke, Amylum** $(C_6H_{10}O_5)_n$, findet sich in vielen Pflanzenzellen in Gestalt mikroskopischer runder oder länglicher Körner abgelagert, die eine organisirte Structur besitzen. Die Grösse der Körner wechselt bei verschiedenen Pflanzen von 0,002 bis 0,185 mm. Lufttrockene Stärke enthält 10—20 pct. Wasser; über Schwefelsäure getrocknet hält sie noch Wasser zurück, das erst bei 100^0 entweicht. Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser quellen sie bei 50^0 auf, platzen, lösen sich theilweise und bilden eine schleimige filtrirbare Lösung — den Stärkekleister, welcher die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. Der lösliche Theil wird Granulose genannt, der unlösliche Stärkecellulose. Alkohol fällt aus der Lösung ein weisses, in Wasser lösliches Pulver: lösliche Stärke. Besonders charakteristisch für Stärke, sowohl die gelöste als die in Körnern, ist ihre Blaufärbung durch Jod (B. **20**, 688; **25**, 1237; **26**, R. 816); die Färbung verschwindet beim Erhitzen und erscheint wieder nach dem Abkühlen.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Stärke in Dextrin und weiter in d-Glucose übergeführt. Beim Erhitzen auf 160 bis 200^0 verwandelt sie sich in Dextrin. Durch Einwirkung von Malzdiastase entstehen *Dextrin*, *Maltose* und *Isomaltose* (S. 553) (B. **27**, 293), eine Reaction, welche in grösstem Maasse ausgeführt wird bei der Herstellung von Alkohol aus Stärke (S. 125).

2) **Paramylon** $(C_6H_{10}O_5)_n$ findet sich in der Infusorienart *Euglena viridis*. Es wird durch Jod nicht gefärbt und löst sich in Kalilauge.

3) **Lichenin**, *Moosstärke* $(C_6H_{10}O_5)_n$ kommt in vielen Flechten vor, so im isländischen Moos *Cetraria islandica*, wird mit Jod schmutzig blau und liefert mit Säuren d-Glucose.

4) **Inulin** findet sich in den Wurzeln der Georginen, der Cichorie und vieler Compositen wie *Inula helenium*, wird durch Jod gelb und liefert mit Wasser gekocht d-Fructose (S. 529).

5) **Glucogen,** *Leberstärke* $(C_6H_{10}O_5)n$ findet sich in der Leber der Säugethiere, geht mit verdünnten Säuren gekocht in d-Glucose, durch Fermente in Maltose über.

Gummiarten $(C_6H_{10}O_5)_n$. Man versteht unter Gummi in den Pflanzen sehr verbreitete, amorphe durchsichtige Substanzen, die mit Wasser schon in der Kälte klebende Flüssigkeiten bilden, aus denen sie durch Alkohol gefällt werden. Sie sind geruch- und geschmacklos. Einige von ihnen lösen sich klar in Wasser auf, während andere nur aufquellen und sich durch Papier nicht filtriren lassen; erstere bezeichnet man als eigentliche Gummiarten; letztere als Pflanzenschleime. Durch Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

Dextrin, *Stärkegummi, Leiocom.* Man versteht unter diesem Namen in Wasser leicht lösliche, durch Alkohol fällbare Substanzen, die als Zwischenproducte bei der Umwandlung von Stärke in Maltose und Dextrose entstehen, — so beim Erhitzen von Stärke für sich auf 170—240°, beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Es entstehen hierbei verschiedene Modificationen: *Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin,* die noch nicht genügend untersucht sind. Sie bilden gummiartige amorphe Massen, deren wässerige Lösungen rechtsdrehend sind — daher der Name Dextrin. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht und sind nicht direct gährungsfähig; bei Gegenwart von Diastase werden sie aber durch Hefe vergohren, siehe Branntweinmaische (S. 125), indem sie zunächst in d-Glucose verwandelt werden. Ebenso bilden sie d-Glucose beim Kochen mit verdünnten Säuren. Die Dextrine verbinden sich mit Phenylhydrazin (B. **26**, 2933). Aus der Hefe selbst ist das in den Hefezellen enthaltene Hefegummi isolirt worden (B. **27**, 925).

Im Grossen bereitet man das Dextrin, welches als Ersatz von Gummi dient, indem man Stärke mit 2 pctiger Salpetersäure befeuchtet, an der Luft austrocknen lässt und auf 110° erhitzt (B. **23**, 2104).

Arabin, Gummi, fliesst aus vielen Pflanzen aus und erstarrt zu einer durchsichtigen, glasähnlichen amorphen Masse, die sich in Wasser leicht klar auflöst. Das arabische oder Senegalgummi besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz der Arabinsäure oder Gummisäure, welche man rein erhält, wenn man die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und Alkohol hinzufügt. Sie fällt dann als weisse, amorphe Masse aus, welche bei 100° getrocknet glasartig wird und die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ zeigt. Sie bildet mit den meisten Basen in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bilden einige Gummiarten, wie arabisches Gummi, vorzugsweise Galactose, mit Salpetersäure geben sie Schleimsäure; andere (wie Kirschgummi) geben mit Schwefelsäure l-Arabinose $C_5H_{10}O_5$ (S. 515), mit Salpetersäure Oxalsäure und nicht

Schleimsäure. Das Holzgummi, das aus Buchenholz durch Ausziehen mit Alkalien und Fällen mit Säuren erhalten wird, liefert bei der Hydrolyse Xylose (S. 515). Die Gummi sind daher vielleicht den Pentosen entsprechende Polysaccharide.

Bassorin, *Pflanzenschleim*, bildet den Hauptbestandtheil des Tragantgummis, aus Astragalusarten, des Bassoragummis und des Kirsch- und Pflaumengummis (welche letztere auch Arabin enthalten). Es quillt mit Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, die sich nicht filtriren lässt; in Alkalien löst es sich leicht auf.

Cellulose, *Holzfaserstoff*, *Lignose* $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$ bildet den Hauptbestandtheil der Zellenwände aller Pflanzen und zeigt eine organisirte Structur. Zur Gewinnung von reiner Cellulose digerirt man Pflanzenfasern, am besten Watte, succesive mit verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether, wobei alle Beimengungen (die incrustirenden Substanzen) entzogen werden und die Cellulose als weisse, amorphe Masse hinterbleibt. Feines, sog. schwedisches Filtrirpapier besteht aus fast ganz reiner Cellulose.

Die Cellulose ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in der ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd unverändert auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren, verschiedene Alkalisalze und durch Zuckerlösung als Gallerte gefällt, welche nach dem Waschen mit Alkohol ein weisses amorphes Pulver bildet. In concentrirter Schwefelsäure quillt die Cellulose auf und löst sich zu einem Kleister, aus welchem Wasser einen stärkeähnlichen Körper (Amyloïd) fällt, der durch Jod blau gefärbt wird. Nach längerer Einwirkung von Schwefelsäure löst sich die Cellulose zu Dextrin, das beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung in Traubenzucker übergeht. Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 180° $C_{12}H_{14}O_4(OCOCH_3)_6$, eine amorphe Masse.

Cellulose dient zur Bereitung von *Oxalsäure*, S. 425 von *Papier*, *Pergamentpapier*, *Schiessbaumwolle*, *rauchlosem Pulver* und *Celluloïd*.

Taucht man ungeleimtes Filtrirpapier kurze Zeit in Schwefelsäure, die mit $^1/_2$ Volum Wasser verdünnt ist, und wäscht dann mit Wasser aus, so entsteht das sog. Pergamentpapier (vegetabilisches Pergament), das dem gew. Pergament sehr ähnlich ist und vielfache Anwendung findet.

Bei der Einwirkung kalter conc. Salpetersäure, oder besser eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose oder Baumwolle entstehen Salpetersäureester, sog. Nitrocellulosen.

Je nach der Einwirkungsart zeigen die entstehenden Producte ver-

schiedene Eigenschaften. Taucht man reine Baumwolle während etwa 3 bis 10 Minuten in ein kaltes Gemenge von 1 Th. Salpetersäure mit 2—3 Theilen Schwefelsäure und wäscht dann sorgfältig mit Wasser aus, so erhält man Schiessbaumwolle (*Pyroxylin*). Dieselbe ist in Alkohol und Aether, wie auch in dem Gemenge beider, unlöslich und explodirt sehr heftig, wenn sie in geschlossenem Raum durch Schlag oder Percussion entzündet wird. An der Luft angezündet verbrennt sie heftig, aber ohne zu explodiren. Taucht man Baumwolle längere Zeit in ein warmes Gemenge von 20 Th. gepulvertem Salpeter mit 30 Th. conc. Schwefelsäure, so erhält man lösliches Pyroxylin, das sich in einem Gemenge von Aether mit wenig Alkohol auflöst. Die Lösung, Collodium genannt, hinterlässt beim Verdunsten das Pyroxylin in Gestalt eines dünnen, durchsichtigen, in Wasser unlöslichen Häutchens und findet zum Verkleben von Wunden und in der Photographie Anwendung.

Ihrer Zusammensetzung nach stellt die explosive unlösliche Schiessbaumwolle grösstentheils Cellulose-hexanitrat $C_{12}H_{14}(O.NO_2)_6O_4$ dar, während das in Aether-Alkohol lösliche Pyroxylin wesentlich aus dem Tetranitrat $C_{12}H_{16}(O.NO_2)_4O_6$ und dem Pentanitrat $C_{12}H_{15}(O.NO_2)_5O_5$ besteht (B. **13**, 186). Durch Lösen von Collodiumwolle in Nitroglycerin (zu gleichen Theilen) etc. gewinnt man eine Sprenggelatine, welche das sog. rauchlose Pulver darstellt.

Mit Campher gemischt, liefert die Nitrocellulose das sog. Celluloïd, eine Hartgummiähnliche Masse, die jedoch für die technische Verwendung den Nachtheil hat, entzündet heftig abzubrennen.

Thierstoffe von unbekannter Constitution.

Im Anschluss an die Fettkörper sollen einige Thierstoffe besprochen werden, deren ausführliche Behandlung in das Gebiet der physiologischen Chemie fällt. Besonders bemerkenswerth ist, dass sich unter den Spaltungsproducten dieser Verbindungen sehr oft bekannte Amidosäuren der aliphatischen Reihe finden. Viele der im Nachfolgenden zusammengestellten Stoffe kommen sowohl im Reiche der Thiere wie der Pflanzen in nahe verwandten Modificationen von nicht genauer bekannter Constitution vor, wie z. B. die Eiweissstoffe, die Nucleïne, die Cholesterine, die Enzyme u. s. w., ebenso wie die früher bereits besprochenen Kohlenhydrate (S. 548) und Lecithine (S. 464).

Gallenstoffe.

In der Galle, dem flüssigen Secrete der Leber, welches die Emulsionirung und Resorption der Fette bewirkt, finden sich die Natriumsalze einer zusammengehörigen Reihe eigenthümlicher Säuren, von denen am besten bekannt sind: die Glycocholsäure und die Taurocholsäure; ferner Lecithin (S.464), Cholesterin und einige Gallenfarbstoffe: *Bilirubin*, *Biliverdin*, über deren Abstammung verschiedene Ansichten bestehen.

Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ (B. **26**, 146), wasserfrei Schmp. 195°, ist eine einbasische Säure, die als Spaltungsproduct der Glycocholsäure neben *Glycocoll* und der Taurocholsäure neben *Taurin* erhalten wird. Glyco- und Taurocholsäure sind als Natriumsalze in der Galle enthalten. Neben der Cholalsäure wurde noch die **Choleïnsäure** $C_{24}H_{40}O_4$ bei der Cholalsäuredarstellung aufgefunden. Mit Jod bildet die Cholalsäure eine der Jodstärke ähnliche blaue Verbindung.

Taurocholsäure $C_{24}H_{39}O_4.NH.CH_2CH_2SO_3H$ (ταῦρος Ochse, χολή Galle), leicht löslich in Wasser und Alkohol, zerfällt mit Wasser gekocht in Cholalsäure und Taurin (S. 305).

Glycocholsäure $C_{24}H_{39}O_4.NH.CH_2CO_2H$, Schmp. 133°, zerfällt mit Alkalilauge gekocht in Cholalsäure und Glycocoll (S. 349).

Cholesterin $C_{27}H_{45}.OH$, ein einsäuriger Alkohol, der sich ausser in der Galle, auch im Blut, im Gehirn, im Eigelb und im Wollfett (στέαρ Talg) findet. Es krystallisirt mit H_2O, schmilzt wasserfrei bei 145° und destillirt gegen 360° fast unzersetzt. Es löst sich in Alkohol, daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirend, die sich fettig anfühlen und scheidet sich aus Aether in Prismen aus. Aus seinem Chlorid wird durch Reduction das Cholesten $C_{27}H_{26}$, Schmp. 90°, erhalten (B. 27, R. 300).

Die Ester des Cholesterins und des Isocholesterins (Schmp. 138°) mit höheren Fettsäuren bilden das Lanolin oder Wollfett, das in der rohen Schafwolle vorkommt und als Salbenfett verwendet durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist durch die Haut aufgenommen zu werden.

Cholesterinähnliche Substanzen sind auch in Pflanzen aufgefunden worden. Das dem Cholesterin isomere Phytosterin kommt in Pflanzensamen und Keimlingen vor (B. **24**, 187). Das aus dem *Elemiharz* gewonnene α- und β-Amyrin (B. **24**, 3836), sowie das Lupeol (B. **24**, 2709), aus den Samenschalen von *Lupinus Luteus* sind cholesterinähnliche Körper.

Leimsubstanzen (bez. Derivate der Intercellularsubstanzen).

Als leimgebende Substanzen bezeichnet man gewisse stickstoffhaltige thierische Gewebe, welche beim Kochen mit Wasser dadurch Tischlerleim (*Glutin*) liefern, dass der grösste Theil der Intercellularsubstanz — die eigentliche collagene Substanz — sich auflöst.

Glutin, *Gelatine*, *Knochen-* oder auch *Bindegewebeleim*, quillt in kaltem Wasser, löst sich beim Kochen zu einer klebrigen, linksdrehenden Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder zu einer Gallerte erstarrt. Durch concentrirte Essigsäure oder Kochen mit wenig Salpetersäure verliert die Lösung die Eigenschaft zu gelatiniren (flüssiger Leim). Durch Gerbsäure wird aus der wässerigen Lösung gerbsaurer Leim als

gelblicher zäher Niederschlag gefällt. Ebenso verbinden sich auch die leimgebenden Substanzen mit Gerbsäure und bilden Leder.

Beim Kochen von Gelatine mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glycocoll (S. 349), Leucin (S. 352) und andere Amidofettsäuren. Durch Erhitzen von Glutin mit Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man in wasserfreiem Methyl- und Aethylalkohol lösliche Glutinpeptonchlorhydrate, aus denen man die **Glutinpeptone** gewinnen kann (B. **25**, 1202, 1500). Durch trockene Destillation werden Pyrrol (S. 308) und Pyridinbasen (S. 308) gebildet (Knochenöl).

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Umwandlungsproduct von Gelatine durch alkoholische Salzsäure entsteht eine den Diazofettsäureestern (S. 360) ganz ähnliche Substanz $C_5H_6N_2O_3$, vielleicht **Diazooxyacrylsäureester** $CN_2{:}C(OH).CO_2.C_2H_5$ (B. **19**, 850).

Obwohl das Glutin in seiner Zusammensetzung dem Eiweiss sehr ähnlich ist, vermag es doch die specifischen Functionen des Eiweiss im thierischen Stoffwechsel nicht zu vertreten.

Chondrin. Je nach der Einlagerung besonderer Stoffe in jene leimgebenden Gewebe durch Kalk- und Magnesiumsalze, durch Fett u. s. w. entsteht das Knochen-, Fett- und Knorpelgewebe.

„Der durch Kochen des gemeinen Knorpels gewonnene Knorpelleim oder das Chondrin der Autoren besteht aus einem Gemenge von Glutin und gewissen Verbindungen der Chondroïtinschwefelsäure mit leim- und eiweissartigen Stoffen einerseits und mit Alkalien andrerseits.“ (Schmiedeberg: Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **28**).

Die Constitution der Chondroïtinschwefelsäure ist nach Schmiedeberg:

$$\begin{array}{l} CO.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3 \\ | \\ CH.N{:}CH[CHOH]_4.CO_2H \\ | \\ [CHOH]_3 \\ | \\ CH_2.O.SO_2OH. \end{array}$$

Wahrscheinlich ist die Säure ein Condensationsproduct der Schwefelsäure, der Essigsäure, der Glucuronsäure und des Glucosamins. Künstliche Gemenge von Glutin und chondroïtinschwefelsauren Salzen geben die Reaction des sog. Chondrines.

Zu den Cuticularsubstanzen gehört auch das **Chitin**, welches den Hauptbestandtheil der Schalen der Krebse, Hummern und anderer Gliederthiere bildet. Bemerkenswerth ist es, dass der Stickstoff auch im Chitin in Form von *Glucosamin* enthalten ist, da nach Ledderhose (Z. phys. Ch. **2**, 224) durch Spaltung des Chitins Glucosamin und Essigsäure entstehen. Demgemäss muss nach Schmiedeberg a. a. O. die Gleichung gelten:

$$\underset{\text{Chitin}}{C_{18}H_{30}N_2O_{12}} + 4H_2O = \underset{\text{Glucosamin}}{2C_6H_{13}NO_5} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3CH_3CO_2H}$$

Eiweissstoffe, Albuminstoffe[1]).

Dieselben, früher auch Proteïnstoffe genannt, bilden im Inhalt der Zellen den wesentlichsten Bestandtheil des thierischen

---

[1]) Die Eiweissarten der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen von H. Ritthausen. 1872. Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse von F. Hoppe-Seiler. 1893. „Eiweisskörper“, Artikel von Drechsel in Ladenburg's Handw. 1885.

Organismus und finden sich auch in den Pflanzen (namentlich in dem Samen), in welchen sie ausschliesslich gebildet werden. Als Nahrungsmittel in den Thierorganismus aufgenommen, erleiden sie bei der Assimilation scheinbar nur geringe Veränderungen und bilden den organisirten Bestandtheil aller Organe.

Die allgemeine Zusammensetzung der verschiedenen Eiweissarten schwankt innerhalb gewisser Grenzen:

					Krystallisirtes Eiweiss:			
C	50	bis	55	pct.		C	51,48	pct.
H	6,9	„	7,3	„		H	6,76	„
N	15	„	19	„		N	18,14	„
O	19	„	24	„		O	22,66	„
S	0,3	„	2,4	„		S	0,96	„

Stohmann und Langbein (J. pr. Ch. [2] **44**, 345) berechnen für krystallisirtes Eiweiss die Formel $C_{720}H_{1134}N_{218}S_5O_{248}$.

Die Moleculargrösse ist von keinem Eiweisskörper mit Sicherheit bestimmt, da es offenbar sehr hohe Moleculargewichte sind, um deren Ermittelung es sich dabei handelt. Ein annäherndes Bild gibt die von Lieberkühn aufgestellte Formel $C_{72}H_{112}SN_{18}O_{22}$ (vgl. B. **22**, 3046; **23**, **43**; **24**, R. 558; **27**, R. 13). Alle Eiweissstoffe drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Die Eiweissstoffe hinterlassen stets beim Verbrennen anorganische Asche. Bei den Lösungs- und Fällungsprocessen zur Herstellung von Eiweisskörpern, welche von anorganischen Salzen frei sind, ändert das Eiweiss sehr oft seine Eigenschaften (B. **25**, 204).

Kocht man die Eiweisstoffe mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder mit Barytwasser, so zerfallen sie, indem neben NH_3 und CO_2 wesentlich Amidosäuren der Fettreihe entstehen: *Glycocoll* (S. 349), *Leucin* (S. 352), ungesättigte Glycine: Leuceïne $C_nH_{2n-4}NO_2$, Amidodicarbonsäuren: *Asparaginsäure* (S. 476), *Glutaminsäure* (S. 480) und Diamidocarbonsäuren (S. 469), wie *αε-Diamidocapronsäure* (? Lysin, B. **25**, 2456, 3504); ferner aromatische Amidosäuren: *β-Phenyl-α-amidopropionsäure* oder *Phenylalanin* $C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO_2H$, *Tyrosin* oder *β*-p-*Oxyphenyl-α-amidopropionsäure* $HO[4]C_6H_4[1]CH_2.CH(NH_2)CO_2H$ u. a. m.

Loew ist der Ansicht, dass die Eiweissbereitung in den Pflanzen auf einer Condensation des Asparaginaldehydes beruhe (Pflüger's Arch. **22**, 503).

Bei der durch die Lebensthätigkeit niederer Organismen: Bacillen, Bacterien u. a. hervorgerufenen Fäulniss entstehen aus den Eiweissstoffen ausser Fettsäuren bis zur Capronsäure, *δ-Amidovaleriansäure* (S. **354**) (B. **24**, 1364), *Phenylessigsäure* $C_6H_5CH_2.CO_2H$, *β*-p-*Oxyphenylpropionsäure* $HO[4]C_6H_4[1]CH_2CH_2CO_2H$, *Phenol* C_6H_5OH, *Indol* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH\\ [2]NH\end{matrix}\right\rangle CH$,

Skatol oder *β-Methylindol* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(CH_3)\\ [2]NH\end{matrix}\right\rangle CH$, *Skatolcarbonsäure*

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(CH_3)\\ [2]NH\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$, *Skatolessigsäure* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C(CH_3)\\ [2]NH\end{matrix}\right\rangle CCH_2CO_2H$ (B. **22**, 701). Ferner bilden sich bei der Fäulniss basische Verbindungen, meist Diamine und Imine der Fettreihe, welche Ptomaïne und Toxine genannt werden (S. 305).

Durch einige pathogene Mikroorganismen, wie Diphterie- und Milzbrandbacillen, findet eine weniger weitgehende basische Spaltung (?) statt, wobei giftige, Eiweiss- und Pepton-ähnliche Substanzen entstehen, Toxal-

bumine genannt, welche beim Erhitzen der wässerigen Lösung ihre Giftigkeit verlieren (B. **23**, R. 251).

Einige Eiweissstoffe existiren in einer in Wasser löslichen und einer unlöslichen Modification, in welcher Form sie aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, Aether, Gerbsäure, viele Mineralsäuren und Metallsalze abgeschieden (coagulirt) werden. In der coagulirten Modification bilden sie ausgetrocknet weisse, amorphe Massen. Die meisten lösen sich in verdünnten Mineralsäuren, alle aber in conc. Essigsäure und in Phosphorsäure beim Erwärmen. Aus der verdünnten essigsauren Lösung werden alle Eiweisskörper mit Ausnahme der Peptone durch Ferrocyankalium gefällt. In verdünnten Alkalien lösen sie sich, unter Abspaltung eines Theils des Schwefels als Sulfid; die durch verdünnte Essigsäure wieder gefällten Substanzen sind den angewandten Eiweissstoffen ganz ähnlich.

Reactionen. Beim Erwärmen mit Mercurinitratlösung, welche ein wenig salpetrige Säure enthält, werden alle Eiweissstoffe violettroth gefärbt (ähnlich wie Tyrosin) (Millon's Reagens). Durch Erwärmen mit Salpetersäure entsteht eine gelbe Farbe, die beim Neutralisiren mit Ammoniak in Goldgelb übergeht (*Xanthoproteïnreaction*). Durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure bilden die Eiweissstoffe prachtvoll violette Lösungen. Kalilauge und Kupfersulfat färben ebenfalls Eiweisslösungen roth bis violett (*Biuret-Reaction*). Durch Zusatz von Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure nehmen sie eine rothe Färbung an, die bei Luftzutritt dunkelviolett wird. Fügt man zu der Lösung der Eiweissstoffe in Eisessig conc. Schwefelsäure, so wird sie violett gefärbt und zeigt im Spectrum einen charakteristischen Absorptionsstreifen.

Die Unterscheidung und Eintheilung der verschiedenen Eiweissstoffe ist noch sehr schwankend. Am zweckmässigsten unterscheidet man die in der Natur vorkommenden Ureiweissstoffe, wie: Albumin, Globulin, Caseïn, Kleberproteïn u. s. w., von den aus diesen durch chemische Agentien oder Fermente secundär erzeugten Modificationen, wie: Acidalbumine, Albuminate, coagulirte Albuminstoffe, Fibrine, Propeptone, Peptone u. s. w.

1. **Albumine**, *löslich in Wasser*, verdünnten Säuren und Alkalien, verdünnten und gesättigten Lösungen von Chlornatrium oder Magnesiumsulfat. *Durch Erhitzen coagulirt.* Hierher gehört Serum-, Eier- und Lactalbumin, sowie das Pflanzenalbumin.

2. **Globuline**, *unlöslich in Wasser*, löslich in verdünnter Lösung von Chlornatrium und Magnesiumsulfat. Diese Lösungen werden durch Kochen coagulirt, durch gesättigte Magnesiumsulfatlösung bei 30° ohne Aenderung der Eigenschaften gefällt. Hierher gehört: **Myosin** (Muskeln), **Fibrinogen** (im lebendigen Blut) mit Fibrinferment sich in Fibrin verwandelnd, **Fibringlobulin**, aus Fibrin durch Trypsin entstehend, **Serumglobulin**, **Krystalllinsenglobulin** und **Vitellin** (im Eidotter).

3. **Caseïne.** Das Caseïn der Milch verhält sich im Allgemeinen wie ein Albuminat (s. unter 6.), unterscheidet sich aber dadurch, dass das Labenzym in neutraler oder schwach saurer Lösung bei Anwesenheit löslicher Kalkverbindungen das Caseïn, nicht aber das Albuminat, fällt. Das Caseïn der Milch scheint ausserdem mit einem phosphorhaltigen Körper verbunden zu sein, d. h. mit **Nucleïn**, weshalb einige das Caseïn zu den Nucleo-Albuminen rechnen.

In den Pflanzen kommen ebenfalls Caseïne vor.

4. Die **Kleberproteïne** sind ausgezeichnet durch ihre physikalischen Eigenschaften, indem sie im wasserhaltigen Zustande zähe, teigige, elastische Massen bilden; im Getreidemehl und nirgends anderswo vorkommend, sind sie die wesentliche Voraussetzung für die Brotbereitung. Der Kleber ist in Wasser unlöslich, etwas löslich aber in Wasser, das sehr wenig verdünnte Säure oder Aetzalkali enthält. Charakteristisch ist die Löslichkeit der Kleberproteïne im Weingeist (60—70 Volumpct.). Einige Kleberproteïne liefern bei der Spaltung grosse Mengen von Glutaminsäure. So erhielt Ritthausen aus dem **Mucedin** nicht weniger als 25 pct. Glutaminsäure (s. Ritthausen a. a. O. S. 222).

5. **Acidalbumine** oder **Syntonine**, *unlöslich in Wasser* und Salzen, löslich in verdünnter Salzsäure oder Sodalösung, treiben keine Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk, in saurer Lösung mit neutral reagirenden Salzen der Alkalien und alkalischen Erden fällbar. Durch Aetzalkali in Albuminat übergehend. Die Acidalbumine entstehen durch Behandeln der Albumine, Globuline u. s. w. mit Salzsäure oder auch mit anderen Säuren.

6. **Albuminate**, *unlöslich in Wasser* und Salzen, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Sodalösung, treiben Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk. Aus saurer sowie aus alkalischer Lösung durch Sättigung mit den Lösungen neutraler Salze der Alkalien und alkalischen Erden ohne Aenderung fällbar. Die Albuminate entstehen durch Behandlung von Albumin, Globulin u. s. w. mit Aetzalkali (s. o.).

7. **Coagulirte Albuminstoffe.** Unlöslich in Wasser und Salzlösungen, ebenso kaum löslich in verdünnten Säuren. Aus anderen Eiweissstoffen durch Erhitzen, Alkohol, gewisse Mineralsäuren und Metallsalzen erzeugt.

8. **Fibrine**, *unlöslich in Wasser*, kaum löslich in der Lösung von Chlornatrium und anderen Salzen, oder in verdünnten Säuren, aus Globulin durch ein Ferment im entleerten Blut sich bildend.

9. **Propeptone** oder **Albumosen.** Einige durch die Enzyme des Magensaftes oder Bauchspeichel aus den Eiweisskörpern bei der Verdauung erzeugte Modificationen. Fällbar durch gesättigte Lösung von Diammoniumsulfat bei 30° und höherer Temperatur, ebenso durch Salpetersäure oder Essigsäure und Ferrocyankalium. In Wasser sind sie theils löslich, theils unlöslich, sehr ähnlich den Albuminen und Globulinen und verwandeln sich schliesslich durch fortgesetzte Verdauung in:

10. **Peptone**, welche in Wasser, Säuren, Alkalien und Salzen der leichten Metalle durchaus löslich sind und weder durch Erhitzen, noch Salpetersäure, noch Essigsäure und Ferrocyankalium, noch durch Diammoniumsulfat aus ihren Lösungen ausgeschieden werden. Gefällt werden die Peptone durch Phosphorwolframsäure, Quecksilberchlorid, basisches Bleiacetat, Alkohol u. s. w. oft unvollständig.

Durch Einwirkung des Magensaftes, d. h. von *Pepsin* und verdünnter Salzsäure bei 30—40° werden die Eiweissstoffe gelöst, verdaut und zunächst in Syntonine oder Acidalbumine, dann in Albuminosen oder Propeptone und endlich in die sog. Peptone verwandelt, die in Wasser leicht löslich sind, durch Erhitzen nicht coagulirt und durch die meisten Reagentien nicht gefällt werden (B. **16**, 1152; **17**, R. 79). Moleculargewicht und Constitution der Peptone s. B. **25**, R. 643; **26**, R. 22). Uebrigens erzeugt auch das Enzym des Pankreas, sowie die Fermente der Fäulniss ächtes Pepton aus Eiweiss. Bemerkenswerth ist, dass das Eiweiss durch Erhitzen mit Wasser über 100°, am leichtesten bei Gegenwart einer kleinen Menge einer Mineralsäure in Pepton übergeführt wird. Wahrscheinlich entstehen die Peptone aus dem Eiweiss durch hydrolytische Spaltung und verwandeln sich im Organismus wieder in gerinnbares Eiweiss.

Es gibt nun noch eine ganze Reihe dem Eiweiss mehr oder weniger nahe stehender Körper, die theilweise von noch complicirterer Zusammensetzung sind, wie **Nucleïn**, eine in den Zellkernen der Pflanzen und Thiere vorkommende, Phosphorsäure, Amidsubstanzen und Eiweiss enthaltende Verbindung, ferner **Keratin** oder **Hornstoff**, ausgezeichnet durch den hohen Schwefelgehalt, **Elastin**, das umgekehrt nur Spuren von Schwefel beherbergt, obwohl es auch in der procentischen Zusammensetzung mit dem Eiweiss sehr nahe übereinstimmt.

Zu den Eiweissverbindungen sind noch der Schleimstoff **Mucin**, sowie das Hämoglobin zu zählen.

Das in vielen Modificationen vorkommende Mucin zerfällt bei der Behandlung mit Säuren und Alkalien in einen Albuminstoff und stickstofffreie Spaltungsproducte, die wahrscheinlich den Kohlenhydraten zuzurechnen sind.

Eine hervorragende Wichtigkeit in physiologischer Beziehung beansprucht das Hämoglobin, welches auch chemisch eingehender untersucht ist.

Hämoglobine.

Die Oxyhämoglobine finden sich im arteriellen Blute der Thiere und können aus den Blutkörperchen nach Behandlung mit Kochsalzlösung und Aether und Zusatz von Alkohol bei Abkühlung krystallisirt erhalten werden. Die aus dem Blute verschiedener Thiere abgeschiedenen Oxyhämoglobine zeigen einige Verschiedenheiten, namentlich in ihrer Krystallform. Ihre Elementarzusammensetzung stimmt sehr nahe mit der des Eiweisses überein, unterscheidet sich von diesem durch einen Gehalt von 0,4 pct. Eisen. Berechnet man auf diesen Procentgehalt an Eisen als Einheit das Moleculargewicht, so erhält man eine 13000 übersteigende Zahl. Die Hämoglobine bilden hellrothe krystallinische Pulver, sind in kaltem Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol wieder krystallinisch gefällt. Durch Auspumpen der wässerigen Lösung von Oxyhämoglobin unter der Luftpumpe oder durch Reductionsmittel (Schwefelammonium) verliert es Sauerstoff und geht in Hämoglobin über, das auch im venösen Blut enthalten ist und krystallisirt abgeschieden werden kann (B. **19**, 128). Die wässerige Lösung von Hämoglobin nimmt rasch an der Luft Sauerstoff auf und geht wieder in Oxyhämoglobin über. Beide Körper zeigen in wässeriger Lösung charakteristische Absorptionsspectren, durch welche sie leicht unterschieden werden können.

Leitet man in die Lösung von Oxyhämoglobin (defibrinirtes Blut) Kohlenoxydgas, so wird ebenfalls Sauerstoff verdrängt unter Bildung von Kohlenoxyd-Hämoglobin, das in grossen, bläulich gefärbten Krystallen erhalten werden kann. Es erklärt sich hieraus die giftige Wirkung des Kohlenoxydgases. Die bläulich rothe Lösung von Kohlenoxyd-Hämoglobin zeigt zwei charakteristische Absorptionsstreifen, die durch Zusatz von Schwefelammonium nicht verschwinden (Unterschied von Oxyhämoglobin).

Beim Erwärmen auf 70⁰ oder durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien wird Oxyhämoglobin in Eiweissstoffe, Fettsäuren und in den Farbstoff Hämatochromogen gespalten, das in Berührung mit freiem Sauerstoff in Hämatin übergeht, welckes getrocknet ein dunkelbraunes Pulver darstellt. Es enthält 9 pct. Eisen und entspricht, wie es scheint, der Formel $C_{34}H_{35}FeN_4O_5$.

Fügt man zu Oxyhämoglobin (oder zu eingetrocknetem Blut) einen Tropfen Eisessig und sehr wenig Kochsalz und erwärmt, so bilden sich mikroskopische rothbraune Krystalle von Hämin (HCl Hämatin) (B. **18**, R. 232); durch Alkalien wird aus ihnen Hämatin abgeschieden. Die Bildung dieser Krystalle dient als empfindliche Reaction zum Nachweise von Blut.

Die hohe physiologische Bedeutung des Hämoglobins erhellt daraus, dass es in den Lungen den Sauerstoff aus der eingeathmeten Luft anzieht, locker chemisch bindet und an die Organe des Körpers während des Kreislaufs abgibt, also die Oxydationsprocesse durch Sauerstoffübertragung vermittelt.

Ungeformte Fermente oder Enzyme (S. 122, 550).

Die ungeformten Fermente, welche bei der Gährung, manchen Fäulnissprocessen und der Verdauung eine wichtige Rolle spielen, scheinen den Eiweisskörpern nahezustehen. Sie sind in Wasser löslich und verlieren durch kochendes Wasser ihre Wirksamkeit. Pflanzlichen Ursprungs sind: *Invertin*, *Diastase* (S. 122), das in bitteren Mandeln enthaltene *Emulsin* oder *Synaptase*, das im Senfsamen vorhandene *Myrosin*, das *Papaïn* u. a. m. In den Verdauungssäften von Thieren finden sich das im Speichel enthaltene *Ptyalin* (*πτύαλος*, Speichel), das im Magensaft enthaltene *Pepsin* (*πεπτός*, verdaut) u. a. m.

Berichtigungen und Nachträge.

S. 21 Z. 17 v. u. ist: A. **273**, 98 einzuschalten.
S. 41 Z. 13 v. u. lies $C_8H_{17}CH:CHC_7H_{14}CO_2H$ (Oelsäure und Elaïdinsäure) statt $C_{15}H_{31}CH:CHCO_2H$.
S. 69 Z. 9 v. o. ist einzuschalten: B. **28**, 1638.
S. 93 Z. 6 v. u. ist hinter Polymerisation einzuschalten: „zum Theil in Dipenten (A. **227**. 295, 302) zum Theil“
S 93 Z. 5 v. u. ist hinter Kautschuk beizufügen: (B. **25**, R. 644).
S. 136. Nach einer Arbeit von Gildemeister u. Bertram J. pr. Ch. [2] **49**, 185 ist Rhodinol identisch mit Geraniol.
S. 224 Z. 23 v. o. findet sich (B. **26**, 404) citirt. Dieses Citat gehört Z. 25 v. o. hinter 54⁰.

Alphabetisches Register.

Abkürzungen: sre = säure, verbdgn oder vbdgn = verbindungen.

P.

Q.

T.

Druckfehler.

S. 104 Z. 10 v. o. lies D. R. P. statt R. R. P.
S. 136 Z. 19 v. o. „ Andropogon statt Anthropogon
S. 148 Z. 6 v. u. „ $5{,}8^0$ statt 58^0
S. 163 Z. 3 v. o. „ p-Nitrosodialkylaniline statt β-Nitrosodialkylamine
S. 186 Z. 1 v. o. „ derjenigen statt diejenigen
S. 202 Z. 19 v. o. „ $(CH_2)_6N_4$ statt $(CH_2)_6NH$
S. 211 Z. 3 v. u. „ S. 92 statt 192
S. 266 Z. 13 u. Z. 18 v. o. lies Acethydroxamsäure statt Aethylhydroxamsre
S. 313 Z. 5 v. o. lies Oxymethylenaceton statt Oxymethylenketon
S. 325 Z. 15 v. o. „ $C(CH_3)(CH_3)(O\text{-}Zn\text{-}CH_3)\text{-}CO_2C_2H_5$ statt $C(CH_3)(CH_3)(O\text{-}Zn)\text{-}CO_2C_2H_5$
S. 332 Z. 2 v. u. „ α-Aethoxypropionsäure statt Aethoxyl-α-oxypropionsäure
S. 358 Z. 8 v. o. „ $CH{<}^{CH\text{-}CO}_{CH=CH}{>}NC_2H_5$ statt $CH{<}^{CCH.CO}_{CH-CH}{>}NC_2H_5$
S. 401 Z. 18 v. o. „ (S. 415) statt (S. 416)
S. 409 Z. 18 u. Z. 21 v. o. lies (S. 391) statt (S. 381)
S. 501 Z. 13 v. u. lies Aethoxychlor- statt Oxaethyl-
S. 507 Z. 17 v. u. „ (S. 364) statt (S. 363)
S. 511 Z. 2 v. o. „ Trichlormethylp. statt Trichlorp.

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi in Bonn.